

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Date de la mise à la disposition du public  
de la demande . . . . .

10 juillet 1970.

(51)

Classification Internationale . . . . .

C 08 g 22/00 // C 08 g 41/00.

(21)

Numéro d'enregistrement national . . . . .

69 34270.

(22)

Date de dépôt . . . . .

3 octobre 1969, à 16 h 15 mn.

(71)

Déposant : Société dite : REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, résidant  
en République Fédérale d'Allemagne.

Mandataire : Jean Risse.

(54)

Procédé de fabrication de résines de polyuréthane modifiées à l'huile, dispersables ou  
diluables à l'eau.

(72)

Invention : Themistoklis Katsibas.

(30)

Priorité conventionnelle :

(32)

(33)

(31)

*Demande de brevet déposée en Suisse le 8 octobre 1968, n° 15.277/68 et  
demandes de brevets additionnels déposées le 25 février 1969, n°s 2.797/69,  
2.798/69 et 2.799/69 et le 8 septembre 1969, n°s 13.513/69, 13.514/69,  
13.515/69 et 13.516/69 au nom de la demanderesse.*

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15<sup>e</sup>)

On connaît plusieurs techniques de travail, à l'aide desquelles on s'est efforcé de fabriquer des liants séchant à l'air, diluables à l'eau, par incorporation de composés de polyoxyalkylène. Ainsi, on obtient des produits de condensation diluables à l'eau par réaction des polyéthylène-glycols avec des acides carboniques polybasiques ou des produits d'addition se composant par exemple d'un anhydride d'acide maléique et d'un acide gras d'une huile siccative (voir brevet américain N° 2.634.245). Dans un autre procédé connu, on effectue la fabrication des résines alkydes dispersables à l'eau, en estérifiant des résines alkydes contenant des groupes carboxyles avec des polyéthylène-glycols. En outre, dans des liants similaires, on réalise la modification avec des monomères copolymérisables, ainsi qu'avec des résines époxydes (voir brevet allemand DAS N° 1.231.433). De même, la combinaison consistant à préparer des produits d'addition se composant de systèmes séchant par oxydation avec des isocyanates et des composés de polyoxyalkylène, en utilisant différents modes d'exécution, est bien connue également (voir brevet français N° 1.466.487).

Bien que des liants dispersables à l'eau soient préparés selon ces procédés connus, les propriétés de formation de films d'une résine classique, séchant par oxydation, n'ont pas été atteintes.

Le but de la présente invention consiste à rendre disponibles des résines synthétiques séchant à l'air, dispersables ou diluables à l'eau, qui possèdent toutes les propriétés techniques nécessaires des vernis, qui présentent des propriétés de séchage en substance améliorées, en fonction d'une excellente qualité de film doté d'un brillant élevé après séchage, et qui se caractérisent en outre par une grande stabilité au stockage et d'excellentes propriétés d'écoulement.

L'objet de l'invention consiste en un procédé de fabrication de polyuréthanes, ou de résines de copolymères de polyuréthane séchant par oxydation, dispersables ou diluables à l'eau. Ce procédé est caractérisé en ce qu'on fait réagir en premier lieu par chauffage, seuls ou progressivement:

I (a) 25 à 70% en poids d'acides gras insaturés, dont 0 à 25% en poids doivent se présenter sous la forme d'huiles siccatives, les acides gras insaturés et/ou les huiles siccatives contenant le cas échéant jusqu'à 6% en poids

d'anhydride d'acide maléique à l'état fixé et le mélange présentant un indice d'iode d'environ 130 à 390,

- (b) 0 à 30% en poids d'acides hydroxycarboniques ou carboniques aromatiques, aliphatiques, cycloaliphatiques, seuls ou en mélange, ou leurs anhydrides, dans la mesure où ceux-ci existent,
- (c) 5 à 35% en poids de composés organiques polyvalents hydroxyles
- (d) 0 à 17% en poids de composés de polyoxyalkylène qui contiennent au moins un atome d'hydrogène actif et dont le poids moléculaire moyen de la chaîne de polyoxyalkylène est d'environ 200 à 50000, seuls ou en mélange,
- (e) 0 à 65% en poids de monomères polymérisables,
- II en ce qu'on fait réagir en quantités insuffisantes, par chauffage, les esters obtenus portant des groupes hydroxyles, le cas échéant des groupes carboxyles, avec
- (f) 0,05 à 50% en poids d'isocyanates, seuls ou en mélange, et
- (g) 0 à 60% en poids de mono et/ou polyalcools insaturés ou leurs mélanges, en sélectionnant les quantités de façon que l'équivalent entier des groupes hydroxyles par rapport à l'équivalent des groupes isocyanates soit de 1,01 à 1,45, la réaction étant réalisée en commun ou progressivement et seuls les constituants (f) et (g) étant transformés en un produit intermédiaire
- III et le cas échéant, dans la mesure où la résine de polyuréthane contient des groupes carboxyles, en ce qu'on fait passer celle-ci, par addition d'un alcali et/ou de bases fortes organiques, à l'état diluable ou dispersable à l'eau.
- Pour les produits à fabriquer conformément à l'invention, 25 à 70% en poids, de préférence 35 à 55% en poids d'acides gras insaturés d'origine naturelle ou synthétique, le cas échéant des huiles siccatives et/ou semi-siccatives, en quantités de 0 à 25% en poids, de préférence de l'ordre de 0 à 15% en poids, sont mis en oeuvre. Les acides gras ou les huiles peuvent contenir jusqu'à 6% en poids d'anhydride d'acide maléique à l'état fixé, le mélange utilisé devant présenter un indice d'iode de 130 à 390.

Comme acides gras insaturés, on utilise, par exemple, l'acide élaéostérique, l'acide licarique, l'acide pariétique,

l'acide linoléique avec des doubles liaisons isolées et conjuguées, l'acide linoléique avec des doubles liaisons isolées et conjuguées. En outre, on met en oeuvre, comme addition aux acides gras insaturés cités ci-avant, les acides à 10-30  
5 atomes de carbone qui disposent au moins, d'une double liaison de carbone insaturée dans la chaîne, se trouvant tous dans les acides gras insaturés existant dans les huiles grasses naturelles, tels que par exemple l'acide palmitoléique, l'acide pétrosilénique, l'acide oléique, l'acide élaïdique, l'acide érucique,  
10 l'acide arachidonique, l'acide clupanodonique, etc. Toutefois, la teneur totale en ces acides gras au moins monoinsaturés ne doit pas dépasser 30% en poids, rapporté à la charge totale. Mais, de préférence, la teneur en ces acides gras doit se situer au-dessous de 10% en poids. La fraction d'acides gras  
15 saturés, qui est constamment présente dans le cas de mélanges d'acides gras, tels qu'ils sont obtenus par saponification des huiles naturelles, ne doit pas dépasser 20% en poids, mais se situer autant que possible même au-dessous de 10% en poids. Comme acides gras insaturés, on peut utiliser en outre les  
20 acides polybasiques obtenus par dimérisation ou oligomérisation des acides gras insaturés, ainsi que les acides monobasiques cyclisés. De préférence, on utilise des mélanges d'acides insaturés, tels que ceux obtenus par saponification à partir des graisses naturelles, végétales et animales. Des additions d'acides  
25 résiniques naturels (colophane), jusqu'à un maximum de 20% en poids, et/ou de copolymères styrène-anhydride d'acide maléique jusqu'à un maximum de 15% en poids par rapport au mélange d'acides gras (a), sont possibles également.

On peut aussi utiliser les produits préparés avec des  
30 acides gras à structure pyronique, tels qu'ils sont cités dans les brevets anglais N° 827.361 et N° 844.620, ainsi que leurs produits de fixation avec l'acide maléique, l'acide fumarique et l'anhydride d'acide maléique, qui sont décrits au brevet anglais N° 1.135.775, les produits d'une viscosité de 30 à 120  
35 poises étant de nouveau préférés.

Comme huiles grasses, naturelles et insaturées, sont appropriées par exemple l'huile de graines de coton, l'huile de lupinine, l'huile de maïs, l'huile de sésame, l'huile de pépins de raisin, l'huile de noix, l'huile de périlla, l'huile de lin,  
40 l'huile de bois de Chine, l'huile de carthame, l'huile d'oiti-

cica, et l'huile de poisson. A partir de ces huiles, l'huile de bois de Chine, l'huile d'oiticica, l'huile de carthame, l'huile de lin et l'huile de poisson sont préférées. Mais sont en outre appropriés également, les acides gras de l'huile de ricin  
5 déshydratés qui contiennent une fraction élevée d'acide linoléique conjuguée. A cet effet, on peut utiliser comme huiles siccatives et/ou semi-siccatives, également des produits de condensation siccatifs ou semi-siccatifs, provenant par exemple de l'huile de bois de Chine et des phénolrésols et/ou des phénolrésols  
10 étherifiés, de préférence des butylphénolrésols.

De plus, comme addition aux acides gras insaturés mentionnés ci-dessus, sont appropriés par exemple, en tant que constituant (b), d'autres acides carboniques ou hydroxycarboniques aromatiques, aliphatiques et cycloaliphatiques et/ou leurs an-  
15 hydrides, dans la mesure où ils existent. On peut citer comme acides monocarboniques, par exemple l'acide triméthylacétique, l'acide pélargonique, l'acide glucolique, l'acide lactique, l'acide 3-hydroxypropionique, l'acide  $\alpha$ -hydroxyisobutyrique, l'acide 2-hydroxynonanique, l'acide 2-hydroxyoctadécannique,  
20 l'acide 2-hydroxybenzoïque, l'acide 3-hydroxybenzoïque, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide 4-hydroxyphénylacétique, l'acide 3-hydroxy-2-naphtoïque, l'acide 2-hydroxy-1-naphtoïque, l'acide alcanomonocarbonique, dont les groupes carboxyles sont liés aux atomes de carbone tertiaires ou quaternaires, et qui renferment  
25 8 à 18 atomes de carbone, tels qu'ils sont obtenus à partir d'oxyde de carbone, d'eau et de mono-oléfines (brevet suisse N° 390.229), l'acide phénylacétique, l'acide acrylique ou méthacrylique, l'acide benzoïque, l'acide p-butylbenzoïque tertiaire, l'acide 1-méthylhexydro-benzoïque, l'acide  
30 2,4,5-triméthyl-hexanohydro-benzoïque. En outre, on peut utiliser, en tant que constituant (b), des acides polycarboniques ou leurs anhydrides, par exemple l'acide phtalique, l'anhydride d'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide tétrahydrophthalique, l'anhydride  
35 d'acide tétrahydrophthalique, l'acide trimellitique, l'anhydride d'acide trimellitique, l'acide hémimellitique, l'acide pyromellitique, l'anhydride d'acide pyromellitique, l'acide prehnitique, l'anhydride d'acide préhnitique, l'acide mellophanique, l'acide benzopentacarbonique, l'anhydride d'acide

benzopentacarbone, l'anhydride d'acide maléique, l'anhydride d'acide citraconique, l'anhydride d'acide itaconique, l'anhydride d'acide méthaconique, l'anhydride d'acide aconitique, l'acide 2,6-naphtylène-dicarbonique, l'acide diphényl-0,0'-dicarbonique, l'acide hexachloreandométhylène-tétrahydro-phthalique.

Comme composés hydroxy organiques polyvalents, on peut utiliser, en tant que constituant (c), par exemple, la glycérine, pentaérythrite, la dipentaérythrite, l'éthylène-glycol, la diéthylène-glycol, la triméthyloléthane, la triméthylolpropane, le diallyléther de la pentaérythrite, la mannite, la sorbite, le bisphénol-A, le bisphénol-A hydrogéné, le 4,4-dihydroxyphénylméthane, le 4,4-dihydroxyphénylbutane, le 4,4'-dihydroxydiphényle, le cyclohexanediol, le 1,4-cyclohexane-diméthanol, le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol, le bisphénol-A éthoxylé avec 1 à 6 molécules d'oxyde d'éthylène, le bisphénol-A propoxylé avec 1 à 6 molécules d'oxyde de propylène, la pentaérythrite éthoxylée avec 12 molécules environ d'oxyde d'éthylène, le 4,4'-dihydroxyphénol éthoxylé avec 1 à 6 molécules d'oxyde d'éthylène, le 4,4-dihydroxyphénylméthane éthoxylé avec 1 à 6 molécules d'oxyde d'éthylène, 1,2,6-cyclohexanetriol. Les phénolrésols et/ou les phénolrésols étherifiés, qui contiennent encore par molécule 2 à 6 groupes hydroxyles alcooliques libres, de préférence d'un poids moléculaire moyen de 250 à 700, peuvent aussi être utilisés, une addition de ce type de l'ordre de 3 à 10% en poids étant préférée.

On peut aussi mettre en oeuvre des résines phénoliques à base de bisphénol-A, mais de préférence avec une faible charge de formaldéhyde (phénol-formaldéhyde = 1/0,8 à 1/1,3), et ce en tant qu'alcools bivalents à hexavalents.

En outre, des mélanges de copolymères contenant des groupes hydroxyles, par exemple le styrène-alcool allylique, d'un poids moléculaire moyen de 500 à 300 et d'un équivalent OH de 0,3 à 0,6 par 100 g peuvent être ajoutés jusqu'à un maximum de 15% en poids.

Comme constituant (d), entrent en ligne de compte les composés de polyoxyalkylène qui contiennent au moins 2 atomes d'hydrogène actif, par exemple, les alcools propoxylés ou éthoxylés (et les alcools propoxylés et éthoxylés), les

amines et alcoylamines, qui présentent dans leur molécule, au moins une chaîne d'oxyde de polyoxyalkylène d'un poids moléculaire d'au moins 200 à 50000 environ. A cet effet, on entend, par exemple, comme polyols de base polyvalents, amines ou alcoylamines, les composés tels que l'éthylène-glycol, le di, tri et tétraéthylène-glycol, le butanediol, le propanediol, -1,2, le propanediol-1,3, le néopentylglycol, la pentaérythrite, le triméthylolpropane, le bisphénol-A, le 4,4'-dihydroxyphénylméthane, le 1,4-cyclohexanediol, l'éthylènediamine, le 1,3-propanediamine, les 1,3- et 1,4-butanediamine, les 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-hexanediamines, la phénylènediamine, la toluylènediamine, la 4,4'-diaminodiphénylamine, les 1,2,4- et 1,2,3-diaminobenzène, ainsi que la méthyl-diéthanolamine, la butyl-diéthanolamine, la N-méthyl-diéthanolamine, la N-butyl-diéthanolamine, la N-oléyl-diéthanolamine, la N-linolényl-diéthanolamine, la N-linoyl-diéthanolamine, le N-cyclohexyl-diéthanol, le 4-aminophénol, la 2-hydroxyéthylhydrazine.

Comme composés de polyoxyalkylène, qui ne contiennent qu'un atome d'hydrogène actif et où la chaîne de polyoxyalkylène a un poids moléculaire moyen d'environ 200 à 50000, entrent en ligne de compte, les composés obtenus par la réaction des semi-esters à partir d'un acide monocarbonique, par alcoxylation catalytique, ou d'un acide monocarbonique et de composés de polyoxyalkylène qui contiennent deux atomes d'hydrogène actif. Comme acides monocarboniques, on peut employer ici, par exemple, l'acide triméthylacétique, l'acide pélargonique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique. De même, les acides monocarboniques déjà cités dans le brevet principal peuvent être utilisés comme constituant (a). A partir des mono-alcools, on obtient également des composés de polyoxyalkylène, présentant un atome d'hydrogène actif, par alcoxylation ou par réaction d'éthérification avec des composés de polyoxyalkylène qui contiennent deux atomes d'hydrogène actif. Des exemples de ces composés sont l'alcool méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, butylique, isobutylique, allylique, benzylique, le cyclohexanol, le phénol, le méthyl, l'éthyl, le butyl, l'isobutyl et le p-butylphénol tertiaire et les composés cités en tant que constituant (f).

Mais, il est possible également d'estérifier ou de transestérifier les composés de polyoxyalkylène déjà cités,

qui contiennent au moins deux atomes d'hydrogène actif, avec les acides gras insaturés mentionnés sous (a) et/ou leurs huiles siccatives et/ou les acides monocarboniques cités sous (b), afin que ceux-ci ne contiennent plus qu'un atome d'hydrogène actif. Les composés de polyoxyalkylène, qui ne renferment qu'un atome d'hydrogène actif, peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec des composés de polyoxyalkylène qui contiennent au moins deux atomes d'hydrogène actif.

Comme composés de polyoxyalkylène à un ou deux atomes d'hydrogène actif, on peut utiliser également les composés de la série des isotridécanol-polyglycoléthers à plus de 5 molécules d'oxyde d'éthylène; les composés de la série du nonylphénoxypoly-(oxyde d'éthylène)-éthanol à plus de 2 atomes d'oxyde d'éthylène, ainsi que leurs mono et di-esters avec un acide orthophosphorique; les composés de la série des produits éthoxylés et/ou propoxylés à base d'éthanolamine et d'acide gras; on entend ici par acide gras, l'acide gras saturé et insaturé à 4 à 22 atomes de carbone environ, les produits avec un acide gras insaturé étant de nouveau avantageux.

Une forme de réalisation spéciale de l'invention est caractérisée en ce qu'on met en oeuvre des quantités de 2 à 8% en poids de composés de polyoxyalkylène d'un poids moléculaire moyen de 2000 à 4000.

Comme constituant (e), on peut utiliser des monomères copolymérisables, tels que les monomères de vinyle ou de vinylidène, seuls ou en mélange. Parmi les composés monomères de vinyle ou de vinylidène, on préfère ceux qui ne contiennent aucun groupe carboxyle libre; le styrène, les styrènes substitués dans le noyau, les styrènes substitués dans la chaîne latérale, comme l' $\alpha$ -méthylstyrène, l' $\alpha$ -éthylstyrène, l' $\alpha$ -chlorostyrène, ainsi que le vinyltoluène appartiennent aux composés de ce type les plus préférés.

Comme monomères de vinyle, qui ne contiennent aucun groupe carboxyle libre, entrent également en ligne de compte l'alcoylester des acides monocarboniques insaturés à la position  $\alpha, \beta$ , comme le méthylacrylate, l'éthylacrylate, le propylacrylate, le butylacrylate, l'iso-butylacrylate, l'octylacrylate, le 2-éthylhexylacrylate, le décylacrylate, le laurylacrylate, ainsi que les méthyl, éthyl et phényl-



acrylates correspondants, le propylcrotonate, le butylcrotonate et autres. En outre, sont également considérés les hydroxylalcoylesters des acides carboniques insaturés en position  $\alpha, \beta$ , comme le 2-hydroxyéthylacrylate, le 2-hydroxypropylacrylate, le 2-hydroxybutylacrylate, le 3-hydroxybutylacrylate, le 6-hydroxyhexylacrylate et les méthacrylates, éthacrylates, phénylacrylates correspondants, le 2-hydroxyéthylmaléate, le di-(2-hydroxypropyl)-maléate ou les fumarates correspondants, le 2-hydroxy-3-chloropropylacrylate, le 2-hydroxy-1-phényléthylacrylate, le 2-hydroxy-3-butoxy-propylacrylate et les éthacrylates et phénylacrylates correspondants.

D'autres monomères susceptibles de polymériser peuvent être ajoutés, seuls ou en mélange, au mélange de monomères, par exemple l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide éthérifié, le N-méthylolméthacrylamide éthérifié, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et autres. La fraction vinyle et/ou vinylidène dans la résine synthétique dépend du domaine d'utilisation prévu du liant.

On peut utiliser également, en quantités subordonnées, des monomères polymérisables contenant des groupes carboxyles, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide cinnamique, l'acide  $\beta$ -benzoylacrylique, l'acide crotonique, l'acide éthylcrotonique, l'acide benzolactique, l'acide cyclohexènedicarbonique, l'acide angélique; en outre, des acides polycarboniques insaturés éthyléniquement en position  $\alpha, \beta$ , ou leurs anhydrides, dans la mesure où ils peuvent former ceux-ci, tels que l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide citraconique, l'acide itaconique, l'acide méthaconique, l'acide aconitique, ou les mono-esters des acides polycarboniques précités avec des mono-alcools saturés à chaîne linéaire à 1-4 atomes de carbone, de préférence le méthanol, le monométhylester maléique, les acides substitués par des halogènes, tels que l'acide chloromaléique et autres. Parmi les acides carboniques, insaturés éthyléniquement en position  $\alpha, \beta$ , on range l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride d'acide maléique, et l'acide fumarique.

Les monomères contenant des groupes carboxyles peuvent être mis à réagir seuls, soit en mélange l'un avec l'autre, soit en mélange avec les monomères déjà cités ne contenant aucun groupe carboxyle, soit en mélange avec d'autres constituants.

Des additions de dicyclopentadiène et de ses dérivés, jusqu'à un maximum de 15% en poids, sont possibles.

L'estérification, la transestérification ou la polymérisation s'effectue par chauffage à des températures de l'ordre de 150 à 290°C, de préférence 150 à 270°C, en présence de catalyseurs, par exemple du dilaurate d'étain dibutylique, de l'acétate de calcium, de l'oxyde de plomb, du méthylate de sodium, du ricinoléate de lithium, du phtalate de cobalt butylique, du titanate d'éthylexyl.

Les réactions d'estérification ou de transestérification sont réalisées selon les quantités précitées, de façon que soient produits des mono, di ou polyesters ou des mélanges de ceux-ci, les esters obtenus doivent avoir un indice acide de 0 à 300, mais de préférence inférieur à 40, et doivent présenter des groupes hydroxyles en vue d'être davantage réactifs.

Dans la mesure où les constituants (a) à (d) ont été estérifiés en premier lieu par chauffage dans le domaine de température déjà cité, la polymérisation des monomères peut être effectuée sans catalyseur ou en présence de catalyseurs, tels que des peroxydes, des acides, des composés Friedel-Crafts, et ce par chauffage à 120-240°C. Au cours de la copolymérisation du constituant (e), on préfère utiliser un mode opératoire dans lequel la durée et la température de la polymérisation sont réduites par des initiateurs de polymérisation, en vue de réaliser la copolymérisation dans des conditions aussi ménagées que possible.

Comme initiateurs de polymérisation, on peut utiliser des peroxydes et/ou hydroperoxydes organiques connus en soi. De même, l'utilisation simultanée d'agents de rupture de chaîne connus en soi, tels que les mercaptans, aboutit à des résultats particulièrement avantageux.

Au cours de la fabrication du constituant I, deux cas A et B sont à différencier. Le cas A comprend un constituant I, qui est préparé par le choix et la mise en réaction correspondante des constituants de départ et qui représente un ester contenant des groupes hydroxyles, mais pratiquement exempt de groupes carboxyles.

Un composé I de ce type, conforme au cas A, est fabriqué de préférence lorsque la résine de polyuréthane préparable comme produit final doit être dispersable à l'eau et que les pré-

- parations de liants à base de résines de polyuréthane contenant de l'eau doivent se caractériser par une stabilité au stockage pratiquement illimitée et de bonnes propriétés de séchage à l'air. Pour obtenir également des polyuréthanes
- 5 présentant d'excellentes propriétés de liants et de bonnes propriétés techniques de vernis, le constituant I, conforme au cas A, est préparé en partant des quantités ci-après:
- (a) 25 à 45% en poids
  - (b) 2 à 15% en poids
  - 10 (c) 2 à 30% en poids
  - (d) 4 à 9% en poids - poids moléculaire moyen de 2000 à 4000
  - (e) 0 à 40% en poids.

- Toutefois, si la résine de polyuréthane caractérisée ci-avant doit être utilisée comme seul liant ou en combinaison
- 15 avec d'autres liants sous une forme dispersée à l'eau pour des enduits à cuire, la fraction de (a) et (b) est déterminée comme suit, dans la formule d'orientation précitée pour le constituant I, cas A:
- (a) 25 à 35% en poids
  - 20 (b) 2 à 30% en poids,

- La fabrication du constituant I, cas A, c'est-à-dire la préparation d'un constituant I qui contient des groupes hydroxyles et qui est pratiquement exempt de groupes carboxyles libres, peut s'effectuer par exemple selon les modes opératoires
- 25 suivants:

Mode opératoire  $\alpha$ :

Les constituants (a), (b), (c), (d) et (e) sont estérifiés ou copolymérisés par chauffage, le cas échéant en présence de catalyseurs, à une température d'environ 155 - 260°C.

- 30 Mode opératoire  $\beta$ :

Les constituants (a), (b), (c) et (d) sont estérifiés par chauffage, le cas échéant en présence de catalyseurs, à une température d'environ 155 - 260°C, jusqu'à ce que l'indice acide soit descendu au-dessous de 1. Ensuite, le constituant (e)

35 est copolymérisé thermiquement ou catalytiquement.

Mode opératoire  $\gamma$ :

Les constituants (a) et (d) sont estérifiés à une température de 155 - 200°C et sont ensuite estérifiés et copolymérisés avec les constituants (b), (c) et (e) par chauffage à 155-260°C.

69 34270

## Mode opératoire d:

Les constituants (c) et (d) sont estérifiés à 155-200°C et sont ensuite estérifiés et copolymérisés avec les constituants (a), (c) et (e) à 155-260°C.

## 5 Mode opératoire e:

Les constituants (a) et (e) sont copolymérisés par chauffage thermiquement ou catalytiquement et sont estérifiés avec les constituants (b), (c) et (d) (par chauffage à 155-260°C).

## Mode opératoire f:

- 10 Le constituant (e) contenant un groupe carboxyle et/ou des groupes hydroxyles et/ou amides et/ou nitriles est estérifié et/ou éthérifié et/ou mis en réaction par chauffage avec le constituant (d) et est estérifié ensuite avec les constituants (a), (b) et (e) et le cas échéant copolymérisé.

- 15 Des formes de mise en oeuvre préférées du procédé permettent d'obtenir de nouvelles résines de polyuréthane modifiées à l'huile, diluables à l'eau, exemptes de groupes carboxyles, à partir des combinaisons spéciales de constituants citées ci-dessous:

- 20 Acide gras d'huile de lin, polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000) pentaérythrite, bisphénol-A hydrogéné, anhydride d'acide phtalique, toluylènediisocyanate, triallyléther de pentaérythrite; acide linoléique, polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), bisphénol-A hydrogéné, acide téréphtalique,
- 25 toluylènediisocyanate hydrogéné, diallyléther du triméthylolpropane; acide linoléique, polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), polyéthylène-glycol (poids moléculaire 2000), bisphénol-A éthoxylé avec 2 molécules d'oxyde d'éthylène, pentaérythrite, acide téréphtalique, toluylènediisocyanate,
- 30 toluylènediisocyanate dimérisé, triallyléther de pentaérythrite; acide linoléique, polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), pentaérythrite, bisphénol-A hydrogéné, acide téréphtalique, isobutylméthacrylate, toluylènediisocyanate hydrogéné, diallyléther du triméthynolpropane; acide gras d'huile de poisson
- 35 d'un indice d'iode d'environ 150 à 210, polypropylène-glycol (poids moléculaire 2000), polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), pentaérythrite, bisphénol-A hydrogéné, acide téréphtalique, toluylènediisocyanate, triallyléther de pentaérythrite; acide gras d'huile de poisson, polyéthylène-glycol
- 40 (poids moléculaire 3000), copolymère styrène-anhydride d'acide

69 34270

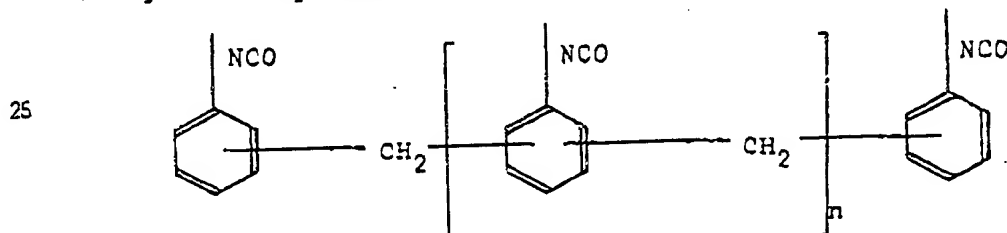
maléique d'un rapport moléculaire 1/1 du styrène à l'anhydride d'acide maléique, d'un indice acide de 490 et d'une valeur K de 15, pentaérythrite, anhydride d'acide phtalique, toluylènediisocyanate; acide gras d'huile de poisson, éthylène

5 diamine éthoxylée (poids moléculaire 2750), copolymère styrène-alcool allylique d'un équivalent OH de 0,45 par 100 g, pentaérythrite, toluylènediisocyanate, diallyléther du triméthylolpropane; acide gras d'huile de carthame, pentaérythrite, N-linolényldiéthanolamine éthoxylée (poids moléculaire 2800),

10 bisphénol-A hydrogéné, anhydride d'acide phtalique, toluylènediisocyanate, triallyléther de la pentaérythrite; acide gras d'huile de poisson, 1,4-cyclohexanediol, 1,3 propanediamine éthoxylée (poids moléculaire 3000) pentaérythrite, anhydride d'acide phtalique, acide lactique, toluylènediisocyanate,

15 mono-alcool insaturé d'un indice d'iode de 160; acide linoléique, polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000); 4,4 dihydroxydiphényle propoxylé à deux molécules d'oxyde de propylène, 1,2,5-cyclohexanetriol, pentaérythrite, toluylènediisocyanate, triallyléther de pentaérythrite; acide linoléique,

20 triméthylolpropane, polyéthylène-glycol (poids moléculaire 2500), pentaérythrite, anhydride d'acide phtalique, polyphénylisocyanate répondant à la formule générale ci-dessous:



30 où n représente 1 à 3, triallyléther de pentaérythrite; acide linoléique, polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), pentaérythrite, acide méthacrylique, toluylènediisocyanate, triisocyanate d'antimoine.

35 Dans la forme de mise en oeuvre préférée du procédé, les constituants sont sélectionnés et mis à réagir dans les conditions précitées, de façon que les produits finals obtenus présentent une viscosité selon Gardner-Holdt de R - Z, déterminée sous la forme de solutions à 50% dans du butylglycol.

40 Au cours de la fabrication du constituant I, conforme au cas B, un constituant I est préparé, c'est-à-dire que ce

constituant est transformé, par une sélection correspondante des composés de départ, suivant les types et les quantités et leur réaction correspondante, en un ester contenant des groupes carboxyles et hydroxyles. Ces esters contenant des groupes carboxyles et hydroxyles doivent présenter, en tant que constituant I, cas B, un indice d'acide de 1 à 300, de préférence inférieur à 40. Selon une forme de réalisation spéciale préférée, on prépare, en tant que constituant I, cas B, des esters contenant des groupes hydroxyles et qui présentent, dans leur molécule, au moins un groupe carboxyle libre lié aux atomes de carbone secondaires et/ou tertiaires.

L'utilisation du constituant I, cas B, permet de fabriquer des résines de polyuréthane comme produits finals, qui sont tant dispersables à l'eau que diluables ou dispersables à l'eau, même après addition d'ammoniac ou de bases organiques fortes.

Dans la mesure où la résine de polyuréthane obtenue comme produit final doit être préparée en utilisant le constituant I, cas B, et doit principalement être dispersable à l'eau, le constituant I, cas B, doit présenter, au cours de son élaboration, un indice acide de 1 à 20 et la fraction des composés de polyoxyalkylène condensés à 1 et/ou 2 atomes d'hydrogène actif et d'un poids moléculaire moyen de chaîne de polyoxyalkylène de 200 à 50.000 doit se situer entre 0 et 8% en poids, de préférence 0 à 5% en poids.

Dans la mesure où la résine de polyuréthane préparable comme produit final est fabriquée par l'intermédiaire du constituant I, cas B, et que la résine doit être hydrosoluble ou dispersable ou diluable à l'eau, le constituant I doit avoir un indice acide de 1 à 40 et la fraction de composés de polyoxyalkylène condensé à 1 ou 2 atomes d'hydrogène actif, et d'un poids moléculaire moyen de la chaîne de polyoxyalkylène de 200 à 50.000, doit se situer entre 0 à 8% en poids. En outre, les résines de polyuréthane mentionnées en dernier lieu peuvent être additionnées d'alcalis et/ou de bases organiques fortes jusqu'à ce que la dispersabilité ou la diluabilité à l'eau ou l'hydrosolubilité désirée soit communiquée à ces résines de polyuréthane.

Mais il est possible également de fabriquer, par l'intermédiaire du constituant I, cas B, des résines de polyuréthane

qui contiennent des groupes carboxyles libres, la résine de polyuréthane finie présentant un indice d'acide inférieur à 10. Il n'est pas nécessaire ici que des alcalis ou des bases organiques fortes soient ajoutées à ces résines de polyuréthane, pour obtenir la dispersabilité ou la diluabilité à l'eau, ou l'hydrosolubilité. Pour fabriquer ces résines de polyuréthane spéciales conformes à l'invention, il convient de travailler, au cours de l'élaboration du constituant I, cas B, de façon que le constituant I présente un indice acide de 1 à 12 et que la fraction en composés de polyoxyalkylène condensés à 1 ou 2 atomes d'hydrogène actif soit de l'ordre de 5 à 8% en poids et que le poids moléculaire moyen de la chaîne de polyoxyalkylène soit de 2000 à 4000.

La fabrication du constituant I, cas B, c'est-à-dire la préparation d'un constituant I qui contient des groupes hydroxyles et des groupes carboxyles libres, peut s'effectuer par exemple selon le mode opératoire ci-après: On peut utiliser les mêmes modes opératoires que ceux de la fabrication du constituant I, cas A, c'est-à-dire les modes opératoires  $\alpha$  à  $\epsilon$  déjà décrits.

Les esters sélectionnés contenant des groupes hydroxyles et carboxyles, dans lesquels au moins un groupe carboxyle libre est lié aux atomes de carbone secondaires et/ou tertiaires (stade I), peuvent être élaborés par le choix approprié du constituant acide (b) et/ou (e) dans le stade (I), c'est-à-dire par utilisation simultanée principalement d'acides polycarboniques (b) et/ou d'acides hydroxymono et polycarboniques (b) et/ou d'autres acides carboniques substitués (b), dans lesquels au moins un groupe carboxyle est lié à un atome de carbone secondaire ou tertiaire.

Il est possible également de fabriquer au cours du stade I, des esters utilisables contenant des groupes hydroxyles, à partir des constituants (a), (b), (c), (d) et (e), et qui renferment, dans leur molécule, au moins un groupe carboxyle libre lié aux atomes de carbone secondaires et/ou tertiaires, en ce sens qu'on copolymérise en premier lieu les constituants (a), (b), (c) et (d) par condensation en esters contenant des groupes hydroxyles, mais ne présentant, dans leur molécule, pratiquement aucun groupe carboxyle libre, et en ce qu'on copolymérise ensuite avec des monomères copolymérisables, en tant

acide gras d'huile de ricin, triméthylolpropane, anhydride d'acide phtalique, polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), isobutylacrylate; acide gras d'huile de ricin, triméthylolpropane, anhydride d'acide phtalique,  $\alpha$ -méthylstyrène, N-méthylol-acrylamide étherifié, hydroxyéthylméthacrylate, acide méthacrylique; acide gras d'huile de ricin, triméthylolpropane, anhydride d'acide phtalique; anhydride d'acide trimellitique, styrène, acide méthacrylique, 2-hydroxyéthylmaléate.

Comme constituant (f), on peut utiliser à titre d'exemple

10 les isocyanates ci-après: phényléthyl-isocyanate, 2,4,5-triméthylphénylisocyanate 4-cyclohexyl-phénylisocyanate, diphénylméthane-4-isocyanate, 3,4,6-trichlorophénylisocyanate, 3,4-dichlorophénylisocyanate, 3,4,6-trifluorophénylisocyanate, 3-sulfofluorure-phénylisocyanate, 2-chlorophénylisocyanate,

15 3-sénévol-phénylisocyanate, éther méthyl-3-isocyanate-benzylique, méthoxyméthyl-diisocyanate, 4-éthoxy-phénylisocyanate, 4-carbéthoxyphénylisocyanate, 4,4'-dichlorodiphényl-éther-2-isocyanate, 3-isocyanate-benzosulfométhylanilide, 4-isocyanato-azobenzol, 1-naphtylisocyanate, 5-nitro-1-naphtylisocyanate,

20 tétrahydro-1-naphtylisocyanate, decahydro-2-naphtylisocyanate, phénantryl-3-isocyanate, pyrényl-3-isocyanate, butylisocyanate tertiaire, dodecylisocyanate, oleylisocyanate, octadécylisocyanate, méthylisocyanate, di- $\alpha$ (n-hexyl)-méthylisocyanate, 1-chloro-hexyl-6-isocyanate, 1-chloro-butyl-éther-propylisocyanate,

25 1-cyano-propyl-3-isocyanate, ester éthylique de l'acide isocyanate-acétique, ester de l'acide isocyanate-capronique, ester de l'acide isocyanate-linoléique, ester de l'acide isocyanate-linolénique, méthyl-éther-propylisocyanate, isopropyl-éther-propylisocyanate, cyclohexyl-éther-propylisocyanate,

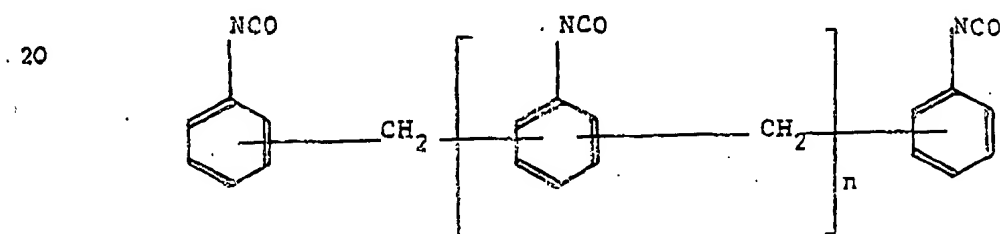
30 phénylisocyanate, p-tolylisocyanate, benzylisocyanate, xylidylisocyanate, tétra-ou-hexaméthylène-diisocyanate, arylène-diisocyanate, ou leurs produits d'alcoylation, tels que les phénylène-diisocyanates, naphtylène-diisocyanates, diphénylméthane-diisocyanates, toluylène-diisocyanates, di- ou

35 triisopropylbenzo-diisocyanates ou triphénylméthane-triisocyanates, triester d'acide p-isocyanatophénylthiolphosphorique, triester de l'acide p-isocyanato-phénylthiophosphorique, aralkyldiisocyanates, tels que le 1-(isocyanato-phényl)-éthylisocyanate, ou les xylylène-diisocyanates, les isocyanates substitués au fluor,

40 éthylène-glycoldiphényl-éther-2,2'-diisocyanate, diéthylène-

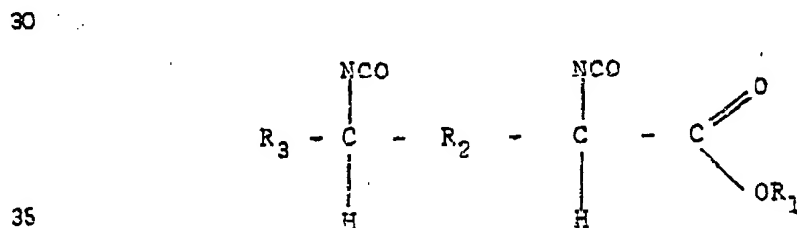


glycoldiphényl'éther-2,2'-diisocyanate, naphthaline-1,4,  
 diisocyanate, 1,1'-dinaphthyl-2,2'-diisocyanate, bisphényl-  
 2,4'-diisocyanate, bisphényl-4,4'-diisocyanate, benzophénone-  
 3,3'-diisocyanate, fluorène-2,7-diisocyanate, anthraquinone-  
 5 2,6-diisocyanate, pyrène-3,8-diisocyanate, chrysène-2,8-  
 diisocyanate, 1-méthylbenzo-2,4,6-triisocyanate, naphthaline-  
 1,3,7-triisocyanate, biphenylméthane-2,4,4'-triisocyanate,  
 triphénylméthane-4,4,4'-triisocyanate, 3'-méthoxyhexane-  
 diisocyanate, octane-diisocyanate,  $\omega,\omega'$ -diisocyanate-1,4-  
 10 diéthylbenzène,  $\omega,\omega'$ -diisocyanate-1,4-diméthyl-naphthaline,  
 cyclohexane-1,3-diisocyanate, 1-isopropylbenzo-2,4-diisocyanate,  
 1-chlorobenzo-2,4-diisocyanate, 1-fluor-benzo-2,4-diisocyanate,  
 1-nitrobenzo-2,4-diisocyanate, 1-chloro-4-méthoxybenzo-2,5-  
 diisocyanate, azobenzo-4,4'-diisocyanate, benzo-azonaphthaline-  
 15 4,4'-diisocyanate, diphényl'éther-2,4-diisocyanate, diphényl-  
 éther-4,4-diisocyanate et polyphénylisocyanate répondant à  
 la formule ci-après:



où  $n$  est égal à 1-3.

En outre, sont également appropriés les isocyanates  
 représentés par la formule générale:

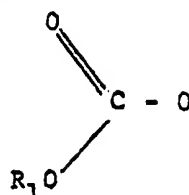


où  $R_1$  est un alkyle, alkoxyalkyle, aryle, aralkyle, alkaryle,  
 ou un dérivé halogéné

40  $R_2$  est un radical alkylène ou alkylidène inférieur

$R_3$  est un H. ou le radical

5



Parmi ceux-ci, les diisocyanates cités ci-dessous peuvent également être utilisés: les esters de l'acide 2,6-diisocyanate-capronique, tels que les esters méthylrique, méthoxyméthylrique, 1,2-dichlorepropylrique et propylrique; les diesters correspondants de l'acide 2,4-diisocyanate-glutarique, de l'acide 2,5-diisocyanate-adipique, de l'acide 2,6-diisocyanate opianique, de l'acide 2,7-diisocyanate-subérique, de l'acide 2,9-diisocyanate — sébacique, ainsi que les composés di-(isocyanate-méthyl)-cyclobutane, xylènediisocyanate hydrogéné, diphénylméthanediisocyanate hydrogéné, diphényléthane-diisocyanate hydrogéné, diphénylpropanediisocyanate hydrogéné; diphénylbutanediisocyanate hydrogéné, isophorone-diisocyanate, triméthylhexaneméthylènediisocyanate. En outre, entrent également en ligne de compte les isocyanates inorganiques et organo-métallique, par exemple le triisocyanate d'antimoine, le tétraisocyanate de silicium, le triisocyanate d'étain dibutylique, les produits de transformation des alcools polyvalents avec des polyisocyanates, par exemple le produit de transformation de 1 mole de triméthylolpropane avec 3 moles de toluylène-diisocyanate, en outre des polyisocyanates contenant des groupes biurets, par exemple le produit de transformation de 1 mole d'eau et de 3 moles d'hexaméthylènediisocyanate, ainsi que des isocyanates dimérisés, trimérisés ou polymérisés.

Comme constituant (g), entrent en considération les alcools gras insaturés à 10-24 atomes de carbone qui contiennent une ou plusieurs doubles liaisons dans la molécule, c'est-à-dire par exemple le décénol, le dodécénol, l'hexadécénol, l'alcool oléylique, l'alcool linoléylique, et l'alcool linolénylique. En particulier, les alcools gras insaturés des acides gras naturels peuvent être utilisés sous la forme de mélanges, tels qu'ils sont obtenus par hydrogénation des huiles siccatives ou semi-siccatives, tout en maintenant les doubles liaisons.

En outre, comme addition, au constituant (g), on peut utiliser simultanément, avec les alcools gras insaturés qui con-

tiennent 8 à 30 atomes de carbone environ, jusqu'à 15% en poids de phénols modifiés, tels qu'ils sont décrits dans le brevet allemand DAS N° 1.268.137. Ces additions sont préfé-  
5 rées dans les cas où le produit final est utilisé comme liant pour des vernis aqueux à cuire, qui sont durcis après un certain temps de séchage pour évaporer l'eau.

En outre, on peut employer comme constituant (g), seuls ou en mélange, des alcools mono ou polyvalents qui contiennent un ou plusieurs groupes éthers insaturés éthélynique-  
10 ment en position  $\beta, \alpha$ . L'alcooléther peut être dérivé par exemple d'un alcool allylique, méthylallylique, éthylallylique, chlorallylique ou crotonylique. Les alcooléthers particulièrement appropriés sont ceux ne contenant qu'un groupe hydroxyle libre. Des exemples de ces composés sont les diallyléthers de la  
15 glycérine, les diallyléthers du triméthylolpropane, les triallyléthers du triméthylolpropane et les triallyléthers de la pentaérythrite.

Les esters contenant les groupes hydroxyles obtenus à partir de la transformation I, sont mis en oeuvre par chauffa-  
20 ge à 40-130°C, de préférence 80-120°C, avec 0,05 à 50% en poids, de préférence 5 à 25% en poids d'isocyanates, seuls ou en mélange, et avec 0 à 60% en poids de mono et/ou polyalcools insaturés ou leurs mélanges. Au cours de l'utilisation d'alcools gras, tels qu'ils sont obtenus par hydrogénation des acides  
25 gras naturels sous la forme de mélanges, on doit tenir compte de la fraction en % de l'acide gras.

Lorsqu'on utilise des alcooléthers insaturés, l'emploi des triallyléthers de la pentaérythrite en une quantité de 5 à 35% en poids est avantageuse. Les alcools gras insaturés  
30 préparés par modification avec des phénols (voir brevet allemand DAS N° 1.268.137) sont mis en oeuvre dans les cas où il convient de préparer des produits qui doivent présenter des propriétés anti-corrosives particulières, et ce en une quantité de 10 à 50% en poids, de préférence 20 à 30% en poids. Pour  
35 accélérer la transformation, on peut employer des composés organométalliques ou des amines tertiaires comme catalyseurs. La durée de la réaction est de 4 à 14 heures environ.

Si la mise en réaction des constituants (f) et (g) avec des esters émanant du premier stade de la réaction, conte-  
40 nant des groupes hydroxyles et également le cas échéant des

groupes carboxyles, n'est pas réalisée en commun, le constituant (f) (isocyanate) est transformé avec le constituant (g) (alcool insaturé) en un produit intermédiaire, en ce sens que l'isocyanate est tout d'abord introduit et l'alcool insaturé est ajouté par fractions sous une bonne agitation, la température de la réaction étant maintenue à 80-110°C environ. Ce produit intermédiaire est ajouté par parties à l'ester introduit en premier lieu, contenant les groupes hydroxyles, et provenant du premier stade de la réaction, tout en le chauffant à 80-120°C environ.

10 Au cours de ces transformations, il doit être observé que les participants à la réaction soient utilisés en quantités telles que le rapport de l'équivalent hydroxy total à l'équivalent des groupes isocyanates soit de 1,01 à 1,45, de préférence 1,05 à 1,25.

15 La réaction d'uréthanisation, c'est-à-dire la transformation du produit I en produit II, peut être effectuée en l'absence ou en présence d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants, tels que des cétones, des esters, des étheresters des glycols éthyléniques, ou des diéthers des glycols éthyléniques. Le travail avec des solvants au cours de la réaction d'uréthanisation est préféré lorsque les produits finals doivent avoir une viscosité inférieure. Après la réaction avec des mono ou polyisocyanates, aucun groupe isocyanate libre ne doit être présent dans la molécule de résine obtenue. Une dose d'isocyanate n'ayant pas réagi, non supérieure à 0,1% en poids, doit au maximum être contenu dans la résine après la réaction.

Pour obtenir une hydrosolubilité ou dispersabilité à l'eau suffisante, une amélioration des propriétés d'écoulement et du brillant dans les enduits pigmentés des nouvelles résines de polyuréthane exemptes de groupes carboxyles, il peut être nécessaire d'utiliser également des solvants organiques qui sont miscibles à l'eau d'une manière illimitée ou tout au moins largement, au cours d'une dissolution avec de l'eau.

35 Ces solvants organiques peuvent être mis en oeuvre en quantités d'environ 0 à 40% en poids, de préférence 10 à 40% en poids, et servent à obtenir des solutions claires, au cours de la dilution à l'eau, d'une teneur matérielle d'environ 30 à 70% en poids de la solution de résine. Parmi ces solvants, sont appropriés, par exemple, les mono et diéthers de l'éthylène-

40

glycol, du diéthylène-glycol avec des alcools monovalents inférieurs, tels que le méthanol, les n et i-propanols, les n et i-butanols, comme par exemple le méthylglycol, l'éthylglycol, le propylglycol, l'isopropylglycol, le butylglycol, le diéthyléther du diéthylène-glycol, en outre les alcools acétoniques, les cétones inférieures, tels que l'acétone, la méthyléthylcétone, et également, en petites quantités, la méthylisobutylcétone.

Dans la mesure où les résines de polyuréthane finies présentent des groupes carboxyles libres et lorsque celles-ci<sup>ne</sup> peuvent pas être amenées à l'état dispersable ou diluable à l'eau, seules ou à l'aide de solvants organiques qui sont miscibles à l'eau d'une manière illimitée ou tout au moins largement, des bases azotées organiques fortes et/ou des alcalis hydrosolubles doivent être ajoutés en quantités telles que l'hydrosolubilité, la dispersabilité ou la diluabilité à l'eau désirée soit obtenue.

L'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de calcium et/ou l'ammoniac sont principalement utilisables comme alcalis. Par bases organiques fortes, on entend les bases azotées organiques qui ont une valeur pH d'au moins 8 à 25°C dans une solution aqueuse à 10%.

Des exemples de bases azotées fortes appropriées sont les alcoylamines volatiles, tels que la triéthylamine, la diéthylamine, la triméthylamine. On peut utiliser également des alcoylamines primaires, secondaires ou tertiaires, par exemple la triéthanolamine, la diéthanolamine, la monoéthanolamine, la N-diméthyléthanolamine, la N-méthyléthanolamine, la N-diéthanolamine, la monoisopropanolamine, la di-isopropanolamine, la triisopropanolamine.

Les nouvelles résines de polyuréthane conformes à l'invention peuvent être mises en oeuvre sous la forme de masses d'enduction pigmentées ou non et/ou contenant des charges. Par exemple, elles peuvent être appliquées sur du bois, des matières synthétiques, des papiers, des cartons, du béton, des ouvrages de maçonnerie, des enduits ou également du fer et de l'acier, ainsi que des métaux non ferreux, avec ou sans traitement préalable, comme la passivation, la phosphatation, le traitement électrochimique, le zingage, l'étamage ou tout autre métallisation selon des procédés différents, en

utilisant des pigments ou d'autres résines, qui se séparent à l'anode par application d'une tension continue, y compris les modes d'application par électrophorèse. Des exemples de pigments et/ou de charges sont par exemple - sans en limiter l'emploi - le rouge d'oxyde de fer, le noir de fumée, le silico-chromate de plomb, le chromate de strontium, le blanc fixe, les types micronisés de baryte, le micro-talc, la craie colloïdale, la terre d'infusoires, la terre à porcelaine, le bioxyde de titane, le vert d'oxyde de chrome et autres.

L'utilisation simultanée de pigments fortement basiques, comme l'oxyde de zinc, le chromate de zinc, le carbonate de plomb, le sulfate de plomb basique, le minium, le plomate de calcium est possible dans la plupart des cas d'une manière surprenante dans les résines de polyuréthane exemptes de groupes carboxyles. Ces pigments ne montrent pas une tendance à l'épaississement ou à la précipitation. Le rapport du pigment au liant dépend du type de pigment mis en oeuvre et du but d'utilisation proposé. Dans la plupart des cas, le rapport pigment-liant est de 0,5/1 à 3/1. Pour l'application par électrophorèse seule, la teneur en pigment peut également être inférieure à 0,5%.

Les résines de polyuréthane conformes à l'invention peuvent être utilisés comme liants ou comme seuls liants à cuire ou séchant à l'air, sous la forme de dispersions aqueuses pour les enduits, seules ou en combinaison avec des dispersions de copolymères dont les compositions sont les suivantes: 60% en poids de butadiène et 40% en poids de styrène; 5% en poids de butadiène et 45% en poids de styrène et 5% en poids de butylacrylate; 40% en poids de butadiène, 50% en poids de styrène, 8% en poids de butylacrylate et 2% en poids d'hydroxyéthylméthacrylate.

On peut ajouter également des homopolymères d'acétate de vinyle et des copolymères acétate de vinyle-acrylate, ainsi que des copolymères d'acrylates purs ou d'autres dispersions. Le rapport quantitatif entre les dispersions et les masses d'enduction conformes à l'invention peut être de 5/95 à 95/5.

En outre, les nouvelles résines de polyuréthane, modifiées à l'huile et hydrosolubles, peuvent être mises en oeuvre en combinaison avec des dispersions de copolymères styrène-butadiène, en tant que liants pour des enduits, qui

69 34270

24

2020131

sont transformables au moyen de techniques d'application mécaniques ou par électrophorèse.

5 L'invention se rapporte également à l'utilisation des nouvelles résines de polyuréthane modifiées à l'huile et hydrosolubles, en combinaison avec des dispersions de copolymères styrène-butadiène, en tant que liants pour des enduits, qui sont transformables au moyen de procédés d'application mécaniques ou par électrophorèse.

10 Dans le cas de fractions élevées de dispersions, les résines de polyuréthane conformes à l'invention servent d'abord à une modification des dispersions, par exemple en ce qui concerne l'adhérence aux supports crayeux.

15 L'invention se rapporte en outre à l'emploi de nouvelles résines de polyuréthane séchant par oxydation dans des enduits et/ou des liants dispersables ou diluables à l'eau, en tant que seuls liants pour des vernis séchant à l'air ou également à cuire, ou en mélange avec d'autres liants pour les vernis séchant à l'air ou également pour des vernis à cuire. Un usage des nouvelles résines de polyuréthane consiste à les  
20 utiliser comme seuls liants ou en mélange avec d'autres liants, dans des masses d'enduction précipitables par électrophorèse, avec des pigments qui se séparent à l'anode par l'application d'une tension continue.

25 Les liants séchant à l'air, utilisés conformément à l'invention, peuvent également être cuits à une température élevée. Pour l'emploi comme liants dans des vernis à cuire, une addition de produits de condensation d'aldéhyde à bas poids moléculaire, hydrosolubles ou tout au moins hydrophiles, comme par exemple des phénolrésols ou des produits de condensation formant des aminoplastes, peut être avantageuse.  
30

Le mélange des nouvelles résines de polyuréthane hydrosolubles avec des produits de condensation à poids moléculaire relativement bas, au moins hydrophiles et durcissables à chaud, tels que les produits réactionnels formant des aminoplastes et/ou les phénolrésols, et/ou les phénolrésols étherifiés, engendrent une réticulation plus élevée des films  
35 cuits et entraînent par conséquent une autre amélioration de leur propriétés techniques de vernis, telle que la dureté, le brillant, la résistance à la corrosion et autres.

40 Par l'expression "durcissant à chaud", on doit en-

tendre également les produits de condensation qui, par seul chauffage, parviennent bien à un état de poids moléculaire relativement élevé, mais non à l'état infusible. De même, il n'est pas absolument nécessaire que les produits de condensation ajoutés présentent une hydrosolubilité en soi; il est exclusivement indispensable que leur caractère hydrophile suffise à faire apparaître une compatibilité suffisante en combinaison avec les nouvelles résines de polyuréthane hydrosolubles, agissant d'une manière plastifiante, c'est-à-dire que les films de vernis clairs cuits doivent être homogènes et qu'aucune séparation de fractions de liant ne doit se produire, au cours de la concentration de la transformation, dans les enduits aqueux fabriqués à partir de ces produits.

Les nouvelles résines de polyuréthane hydrosolubles, comprenant également des esters d'acide gras contenant des groupes carboxyles, des esters de produits d'addition d'acides gras, en particulier de l'acide maléique à l'état fixé, ainsi que des résines alkydes diluables à l'eau d'un indice acide compris entre 30 et 20, peuvent être utilisées comme constituants pour les vernis aqueux à cuire.

Comme produits de condensation hydrophiles, durcissables à chaud, à bas poids moléculaire et formant des aminoplastes, sont valables les produits réactionnels des aldéhydes c'est-à-dire des composés réagissant avec les aldéhydes, tels que l'urée, l'éthylène-urée, la dicyandiamide et les aminotriazine, par exemple la mélamine, la benzoyl-guanamine, l'acétoguanamine et la formaguanamine. Les composés précités peuvent être mis à réagir avec des aldéhydes, comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le crotonaldéhyde, l'acroléine, la benzaldéhyde, le furfurol et autres. Parmi les aldéhydes, les composés formant des aldéhydes, comme le paraformaldéhyde, le paralaldéhyde, le trioxyméthylène, doivent également entrer en considération. L'aldéhyde préféré est le formaldéhyde, les composés préférés formant des aldéhydes sont la mélamine et l'urée. La transformation s'effectue selon des rapports moléculaires classiques, par exemple pour les résines d'urée, selon un rapport moléculaire normal de formaldéhyde de 1/1,5 à 1/4, pour les résines de mélamine, selon un rapport moléculaire de formaldéhyde de 1/1,5 à 1/6.

Les produits d'éthérification des semi-éthers les



plus inférieurs du glycol et du diglycol, tels que l'éthylglycol, l'éthyldiglycol, avec des méthylolmélamines, ont donné également de bons résultats, dans le cas présent, en tant que liants pour les vernis à cuire; ces produits sont décrits dans  
5 le brevet autrichien N° 180.407.

Il est préférable d'utiliser les produits de condensation à bas poids moléculaire de la mélamine et du formaldéhyde, d'un rapport mélamine-formaldéhyde de 1/4 à 1/6, qui ont été éthérifiées presque entièrement avec du méthanol. Sont  
10 appropriés également les composés du polyméthylol contenant de l'azote avec des éthers estérifiés en partie avec des acides dicarboniques ou éthérifiés avec des acides hydroxycarboniques, tels qu'ils sont obtenus par exemple par transestérification de l'hexaméthoxyméthylmélamine avec de l'acide adipique. 5 à 50%  
15 en poids de ces produits de condensation peuvent être contenus dans les vernis à cuire conformes à l'invention.

Des exemples de produits de condensation hydrophiles, durcissables à chaud et à bas poids moléculaire sont les alcools phénoliques, c'est-à-dire les produits à bas poids moléculaire,  
20 obtenus par condensation de phénols mono ou polyvalents avec des aldéhydes, tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le crotonaldéhyde, l'acroléine, la benzaldéhyde, le furfurol, etc, ou des composés fournissant du formaldéhyde, tels que le paraformaldéhyde, le paralaldéhyde, la trioxyméthylène. L'aldéhyde  
25 préféré est le formaldéhyde ou un composé fournissant du formaldéhyde, qui est préparé d'une manière connue dans un milieu alcalin, par exemple l'hexaméthylènetétramine. Comme phénols, on utilise du phénol substitué en position o, o' ou p, mais néanmoins des phénols condensables avec du formaldéhyde, comme  
30 le crésol ou le xylénol. Les phénols, qui sont préparés à partir d'alcoylphénols, comme le propyl, butyl, en particulier le p-butylphénol tertiaire, sont très bien appropriés. Entrent en outre en ligne de compte les résols provenant de phénols à deux noyaux, comme le diphénol et le bisphénol-A. On utilise en particulier les résols à base de bisphénol-A qui contiennent par  
35 molécule de bisphénol-A environ de 1,75 à 2,5 moles de formaldéhyde à l'état fixé. On peut aussi mettre en oeuvre, en tant que résols, les acides phénolcarboniques qui sont obtenus par condensation du formaldéhyde ou de composés fournissant du  
40 formaldéhyde avec des acides phénolcarboniques appropriés.

Parmi les acides phénolcarboniques condensables avec du formaldéhyde, l'acide 4,4-bis(4-hydroxy-phényl)-valérianique occupe une position préférée. Des résultats extrêmement favorables sont obtenus également lorsque 1,75 à 2,5 moles de formaldéhyde sont  
5 liés par mole d'acide phénolcarbonique. La fabrication d'autres résols d'acides phénolcarboniques appropriés est décrite à titre d'exemple dans le brevet allemand DAS N° 1.113.775. Les résols d'acides phénolcarboniques, en particulier ceux à base de l'acide 4,4-bis(4-hydroxyphényl)-valérianique, sont  
10 bien appropriés à une combinaison avec les produits conformes à l'invention, qui sont destinés à une utilisation en tant que liants de vernis et masses d'enduction séparables par électrophorèse, conformément à l'invention. Il est très avantageux qu'au moins une partie des produits de condensation du formaldéhyde soit éthérifiés avec des alcools aliphatiques inférieurs  
15 monovalents à 1-4 atomes de carbone, comme l'éthanol, le méthanol, les propanols, les butanols. Les phénolrésols diluables à l'eau préférés sont ceux obtenus par la réaction des produits de condensation du phénolaldéhyde éthérifié avec un alcool  
20 avec des acides aliphatiques mono-oxycarboniques ou di-oxycarboniques ou leurs esters, comme décrit dans la description commentée du brevet belge N° 724.923.

Il est préférable d'utiliser, avec les nouvelles résines de polyuréthane, des combinaisons contenant 10 à 30%  
25 en poids, rapporté aux teneurs en matières solides, de produits de condensation formant des aminoplastes ou des phénoplastes.

Pour le procédé d'application par la voie de l'électrophorèse, il est avantageux de ne pas ajouter exclusivement les produits de condensation durcissables à chaud du type déjà  
30 décrit ci-avant, notamment les phénoplastes et/ou les aminoplastes, mais de soumettre les constituants à une réaction. La réaction, qui peut être dénommée réaction de précondensation, s'effectue en général à des températures de 70 à 120°C; il convient de veiller ici autant que possible, par réalisation  
35 appropriée de la réaction, à ce qu'une estérification des constituants ne se produise pas, mais bien dans la mesure du possible une polyéthérification. A titre d'exemple, une réalisation appropriée de la réaction consiste à effectuer la transformation des constituants en présence d'un catalyseur acide,  
40 tels que les acides phosphoriques, l'acide p-toluène-sulfonique

ou l'acide benzoïque, à des températures comprises entre 70 et 120°C. Le chauffage est interrompu immédiatement ici lorsque l'indice acide est réduit à environ 10 unités, comparativement à la valeur initiale de l'indice acide du mélange réactionnel.

- 5 Ceci peut être obtenu de préférence en utilisant des produits de condensation hydrophiles, étherifiés et durcissables à chaud en tant que phénoplastes et/ou aminoplastes. Pour parvenir à une transétherification suffisante, il est avantageux également de réaliser la réaction sous vide.

- 10 Les liants ainsi combinés, destinés aux vernis à cuire, peuvent être préparés en mettant en présence d'une manière classique leurs constituants. En général, il est préférable de mélanger les sels hydrosolubles d'autres résines synthétiques à base d'ammoniac ou d'amines, ou des mélanges d'ammoniac et d'amines et les nouvelles résines de polyuréthane, avec  
15 d'autres constituants sous la forme de solutions aqueuses concentrées qui peuvent contenir le cas échéant des quantités subordonnées de solvants organiques hydrosolubles, et au cas où ceci est nécessaire, de régler la concentration et le pH des solutions mixtes aux valeurs désirées. En général, le pH de la solution désirée doit être de préférence d'environ 7,5 à 9,0,  
20 en particulier 8,0 approximativement; au besoin, il peut être réglé après un temps de stockage prolongé des résines avec de l'ammoniac ou d'autres bases azotées organiques fortes.

- 25 Les vernis à cuire combinés, fabriqués à partir des liants, peuvent contenir des additifs correspondants classiques, par exemple des doses subordonnées de solvants organiques hydrosolubles, en présence desquels les constituants des vernis à cuire ont été fabriqués, et/ou d'autres solvants, comme le  
30 mono-alkyléther du di et triéthylène-glycol, ainsi que des composés du chrome hexavalents comme le bi-chromate d'ammonium, y compris des matières colorantes solubles, des pigments, des agents améliorant l'écoulement, des anti-corrosifs, des stabilisants et/ou des catalyseurs de durcissement.

- 35 Les vernis à cuire combinés peuvent être appliqués sur les objets à vernir par la mise en oeuvre de procédés classiques; ils sont appropriés principalement au laquage de tôles. Dans ce cas, un avantage particulier des vernis consiste en ce qu'ils peuvent être déposés sur les tôles également par  
40 le procédé d'électrophorèse. Le cuisson des vernis peut s'effec-

tuer à des températures de 80 à 200°C, de préférence de 100 à 180°C approximativement, et en fonction de la température de cuisson, en un intervalle de temps de 10 à 80 minutes environ, de préférence 20 à 60 minutes approximativement.

5 Exemple 1

Un mélange de 446 g d'acide gras d'huile de lin, de 186 g de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 3000), de 174 g de pentaérythrite, de 66 g de bisphénol-A hydrogéné, de 102 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-210°C jusqu'à un indice acide de 7 en l'espace de 8 heures sous séparation d'eau. Ensuite, un vide est appliqué à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 100°C, on ajoute 104 g de triallyl'éther de pentaérythrite et 116 g de méthyléthylcétone. On ajoute encore goutte à goutte 156 g de toluylènediisocyanate à une température de circulation de 114 à 116°C et en l'espace de 5 heures. Le mélange réactionnel est maintenu encore pendant une heure à 115-118°C. Pour éliminer par distillation la méthyléthylcétone, on applique un vide et la résine est diluée ensuite avec du butylglycol jusqu'à une teneur en matières solides de 70%. La diluabilité à l'eau est illimitée.

La solution de résine sèche en 1,5 heure sous une épaisseur de film humide de 120µ après addition de 80% d'eau et de naphténate de cobalt, 0,2% de Co métallique, calculé sur la résine solide.

25 Exemple 2:

Un mélange de 560 g d'acide gras d'huile de lin, de 194 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 10 g d'anhydride d'acide maléique, de 176 g de pentaérythrite, de 82 g de bisphénol-A hydrogéné, de 76 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-230°C jusqu'à un indice acide de 8 en l'espace de 8 heures sous séparation d'eau. On applique ensuite un vide à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 100°C, on ajoute 110 g de méthyléthylcétone. On ajoute encore goutte à goutte 146 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures à une température de circulation de 114 à 116°C. Le mélange réactionnel est maintenu encore pendant une heure à 115-118°C et dilué en outre

avec du butylglycol jusqu'à une teneur en matières solides de 70%. La diluabilité à l'eau est illimitée.

La solution de résine sèche en 2 heures après siccation correspondante.

5 Exemple 3:

Un mélange de 627 g d'acide gras d'huile de lin, de 196 g de polyoxy-éthoxy-propylène-glycol (poids moléculaire 2050; chaîne de polyoxyéthylène 70%), de 208 g de pentaérythrite, de 42 g de triméthylolpropane, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-210°C jusqu'à un indice acide de 4 en l'espace de 6 heures sous séparation d'eau. On applique ensuite un vide à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 100°C, on ajoute 126 g de méthyléthylcétone et 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et on ajoute encore goutte à goutte 248 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures à une température de circulation d'environ 112-114°C. Le mélange réactionnel est encore maintenu pendant une heure à la température de circulation et un vide est ensuite appliqué à 80-100°C pour éliminer la méthyléthylcétone. Le résine obtenue est diluée avec du butylglycol jusqu'à une teneur en matières solides de 80% et est diluée en outre à l'eau jusqu'à une teneur en matières solides de 50%. La solution de résine sèche en 1,5 heure après siccation correspondante.

25 Exemple 4:

Un mélange de 452 g d'acide gras d'huile de lin, de 192 g d'éthylènediamine éthoxy-propoxylée (poids moléculaire 2750; chaîne de polyoxypropylène 30%), de 178 g de pentaérythrite, de 62 g de bisphénol-A hydrogéné, de 112 g d'anhydride d'acide phtalique, de 32 g d'acide lactique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-230°C jusqu'à un indice acide de 9 en l'espace de 8 heures. On applique ensuite un vide à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 100°C, on ajoute 88 g de triallyléther de pentaérythrite et 120 g de méthyléthylcétone. On ajoute encore goutte à goutte 136 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 5 heures à la température de circulation de 114-118°C. Le mélange réactionnel est maintenu encore pendant une heure à la température de circulation. Pour éliminer par distillation la méthyléthylcétone, on applique un vide et on

69 34270

dilue ensuite la résine avec du butylglycol jusqu'à une teneur en matières solides de 80% et finalement avec de l'eau jusqu'à une teneur en matières solides de 45%. La diluabilité à l'eau est illimitée. La solution de résine aqueuse sèche en deux heures après siccatisation correspondante.

Exemple 5:

On répète le procédé de l'exemple 1, mais au lieu d'acide gras d'huile de lin, on utilise de l'acide gras d'huile de poisson d'un indice d'iode de 168. Les films obtenus ont une dureté et une résistance à l'eau remarquables.

Exemple 6:

On répète le procédé de l'exemple 1, mais au lieu de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), on utilise 182 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 2500); et en lieu et place de toluylènediisocyanate, on met en oeuvre 162 g de toluylènediisocyanate hydrogéné. Le film se caractérise par une résistance élevée à l'eau. La tendance au jaunissement est faible.

Exemple 7:

On répète le procédé de l'exemple 3, mais au lieu de polyoxy-éthoxy-propylène-glycol (poids moléculaire 2050) et de 208 g de pentaérythrite, on utilise un mélange se composant de 182 g de pentaérythrite et de 34 g de 1,4-cyclohexanediol.

La solution de résine sèche en 1,5 heure après siccatisation correspondante.

Exemple 8:

Un mélange de 454 g d'acide gras d'huile de lin, de 192 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 162 g de pentaérythrite, de 88 g de bisphénol-A hydrogéné, de 112 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-230°C jusqu'à un indice acide de 9,5 en l'espace de 9 heures sous séparation d'eau. On applique ensuite un vide et après refroidissement à 100°C environ, on ajoute 122 g de méthyléthylcétone et 136 g (équivalent OH 0,5) d'un alcool gras dont l'indice acide est de 152. On ajoute encore goutte à goutte 197 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures à la température de circulation. Le mélange réactionnel est encore maintenu pendant une heure à 115-118°C. Pour éliminer par distillation la méthyléthylcétone, on applique un vide et on dilue ensuite la résine avec du butylglycol jusqu'à une teneur en matières solides

de 70%. La diluabilité à l'eau est illimitée.

Les films préparés à partir de la solution de résine siccativée, aqueuse et appliquée, se caractérisent par une dureté et résistance à l'eau remarquables.

5 Exemple 9:

On répète le procédé de l'exemple 8, mais au lieu de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), on utilise un mélange de 92 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000) et de 92 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 2000). Le produit réactionnel se caractérise par de bonnes propriétés d'écoulement.

10 Exemple 10:

100 g de la résine préparée selon l'exemple 1 (eau-butylglycol 4/1 50%) est broyé trois fois dans un broyeur à cône avec 38 g d'eau, 12 g de butyl-glycol et 50 g de bioxyde de titane (rutile). La charge de vernis est siccativée avec 3,4 g de sel de cobalt diluable à l'eau (5% de Co métallique) et appliquée sur des plaques de verre sous une épaisseur de film humide de 120µ. Le séchage est effectué en une heure. Les enduits se caractérisent par un brillant, une dureté et une résistance à l'eau élevés.

20 Exemple 11:

On répète le procédé de l'exemple 1, mais au lieu d'acide gras d'huile de lin, on utilise 446 g d'acide linoléique d'un indice d'iode (selon Wijs) de 180, et en lieu et place de toluylènediisocyanate, on emploie 192 g de toluylènediisocyanate hydrogéné. Les films se caractérisent par une résistance à l'eau élevée. La tendance au jaunissement est faible.

Exemple 12:

30 Un mélange de 562 g d'acide gras d'huile de carthame, de 212 g de polyoxy-éthoxy-propylène-glycol (poids moléculaire 2750; chaîne de polyoxy-éthylène 80%), de 164 g de pentaérythrite, de 114 g de bisphénol-A hydrogéné, de 76 g d'un copolymère styrène-alcool allylique d'un équivalent OH de 0,45 par 100 g, de 35 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié comme à l'exemple 2 et mis ensuite à réagir avec 208 g de toluylènediisocyanate. Le produit se caractérise par une dureté et une résistance à l'eau élevées.

Exemple 13:

40 80 g d'une résine à 100%, conforme à l'exemple 1,

69 34270

2020131

et 20 g d'une résine alkyde d'un indice acide 60-70, sont dilués avec du butylglycol jusqu'à une teneur en matières solides de 60% et neutralisés avec de la triéthylamine. Après siccation  
5 tion subséquente à l'eau à 40%, un film appliqué sur des tôles de fer est obtenu après cuisson à 120°C en 40 minutes,

L'enduit se caractérise par une bonne résistance à la corrosion vis-à-vis d'une solution de chlorure de sodium à 5%.

La résine alkyde utilisée est obtenue comme suit:  
10 à partir de 100 parties en poids d'anhydride d'acide phtalique, 150 parties en poids d'une huile siccative et 75 à 80 parties en poids de pentaérythrite, on prépare une résine alkyde d'un indice acide de 60 à 70. L'huile est mise tout d'abord à réagir (transestérifier) avec une partie de la pentaérythrite, pour  
15 rendre possible une combinaison aisée avec l'anhydride d'acide phtalique. La résine alkyde forme un savon trouble et visqueux avec de l'ammoniac dilué.

Exemple 14:

On travaille comme à l'exemple 13 précité, mais au  
20 lieu d'une résine alkyde, on utilise la même quantité en poids d'un ester d'acide gras contenant des groupes carboxyles et on obtient, après cuisson à 120°C et en 40 minutes, des enduits également remarquables.

L'ester d'acide gras contenant les groupes carboxyle  
25 est fabriqué comme suit:

120 parties en poids d'huile de soya, 50 parties en poids d'huile de lin, 30 parties en poids d'huile de ricin et 100 parties en poids d'anhydride d'acide maléique sont mis à réagir à 170-200°C. Avec 75 parties en poids de diéthylène-glycol et 75  
30 parties en poids d'eau, le produit réactionnel est maintenu à 95-100°C pendant 20 à 40 minutes approximativement jusqu'à ce que le produit réactionnel donne une solution claire.

Exemple 15:

Un mélange de 608 g d'acide gras d'huile de lin,  
35 de 184 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 4000), de 214 g de pentaérythrite, de 42 g de triméthylol-propane, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylque et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-220°C jusqu'à un indice acide de 8 en l'espace de 6 heures sous séparation d'eau. On ajoute  
40 ensuite goutte à goutte 62 g de styrène à 220°C en l'espace de



2 heures. Le mélange réactionnel est encore maintenu à 230°C pendant 4 heures et un vide est ensuite appliqué à 180-200°C, en vue d'éliminer le styrène et l'eau restante. Après refroidissement à 100°C, on ajoute 132 g de méthyléthylcétone et on  
5 ajoute encore goutte à goutte 242 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures à la température de circulation de 114-116°C. Le mélange réactionnel est encore maintenu pendant une heure à la température de circulation et un vide est appliqué ensuite pour éliminer la méthyléthylcétone. La résine  
10 est diluée avec du butylglycol jusqu'à une teneur en matières solides de 70%. La diluabilité à l'eau est illimitée. La solution de résine sèche en deux heures après siccation correspondante.

Exemple 16:

15 On répète le procédé de l'exemple 10, mais au lieu de 102 g d'anhydride d'acide phthalique, on utilise un mélange de 54 g d'anhydride d'acide phthalique et de 64 g d'un copolymère styrène-anhydride d'acide maléique dont le rapport moléculaire du styrène à l'anhydride d'acide maléique est de 1/1 et dont  
20 l'indice acide est de 490 et la valeur K de 15.

Les films se caractérisent par une dureté élevée et par une bonne résistance à l'eau.

Exemple 17:

On répète le procédé de l'exemple 15, mais au lieu de  
25 toluylènediisocyanate, on utilise un mélange de 194 g de toluylènediisocyanate et 38 g de méthoxyméthylisocyanate. Après un séchage à l'air d'environ 2 heures, les films sont cuits à 150°C pendant 20 minutes et se caractérisent par une dureté élevée et de bonnes propriétés anticorrosives.

30 Exemple 18:

On répète le procédé de l'exemple 15, mais au lieu de toluylènediisocyanate, on utilise un mélange de 202 g de toluylènediisocyanate et 46 g de toluylènediisocyanate dimérisé. Les films, cuits à 150°C pendant 20 minutes, se caractérisent  
35 par une dureté élevée.

Exemple 19:

A 100 g d'une solution de résine à 45% obtenue selon l'exemple 4, on ajoute sous agitation 100 g d'une dispersion aqueuse à 50% d'homopolymère d'acétate de polyvinyle (Walpole  
40 50-G01, exempt de plastifiant). Après siccation (avec 0,06%

en poids de cobalt métallique hydrosoluble, calculé sur la quantité de résine solide entière), on applique la solution aqueuse sur des plaques de verre sous une épaisseur de film humide de 120 $\mu$ . Le séchage est réalisé à l'air en une heure à 20°C environ. Les enduits se caractérisent par une meilleure élasticité et résistance à l'eau, comparativement aux films préparés à partir d'une dispersion pure.

Exemple 20:

A 145 g d'une solution de résine à 45% obtenue conformément à l'exemple 4, on ajoute 70 g d'une dispersion de copolymère d'acrylate à 50%. La charge aqueuse de vernis clair est siccative avec 2,2 g de siccatif de cobalt diluable à l'eau (teneur en cobalt de 6%) est appliquée sur des plaques de verre sur une épaisseur de film humide de 120 $\mu$ . Le séchage est effectué en 1,5 heure. Les enduits se caractérisent par une haute résistance à l'eau et un brillant élevé à l'état pigmenté.

Exemple 21:

Un mélange de 654 g d'acide gras d'huile de lin, de 212 g de triméthylolpropane, de 64 g de bisphénol-A hydrogéné, de 18 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 78 g d'anhydride d'acide trimellitique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique, de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 175-180°C jusqu'à un indice acide de 18 en l'espace de 5 heures sous séparation d'eau. On ajoute ensuite 78 g d'anhydride d'acide trimellitique et on estérifie de nouveau à 180-190°C jusqu'à l'indice acide 40. On applique un vide à 180-190°C pour éliminer l'eau restante. Le produit se caractérise par un indice acide de 38.

Après refroidissement, on ajoute 278 g de méthyléthylcétone et on ajoute encore goutte à goutte 112 g de toluylène-diisocyanate (mélange de 20 à 40% de 2,4-toluylènediisocyanate et de 80 à 60% de 2,6-toluylènediisocyanate) en l'espace de 10 heures à une température de circulation de 90 à 92°C.

Le mélange réactionnel est encore maintenu pendant une heure sous un reflux puissant et est dilué ensuite avec 268 g de butylglycol. On applique un vide pour éliminer par distillation la méthyléthylcétone. La résine d'un indice acide de 33 est réglée au pH 7,2 avec de la triéthylamine. La diluabilité à l'eau est illimitée. La solution de résine sèche en

2 heures après siccatisation correspondante (0,1% en poids de Co, calculé sur la résine solide).

Exemple 22:

- Un mélange de 580 g d'acide gras d'huile de lin, de 98 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 184 g de pentaérythrite, de 122 g de bisphénol-A hydrogéné, de 66 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-230°C jusqu'à un indice acide de 0,6 en l'espace de 8 heures sous séparation d'eau. On ajoute ensuite 26 g d'anhydride d'acide trimellitique à 180°C et on estérifie de nouveau à 180-200°C jusqu'à un indice acide de 7. Un vide est appliqué à 180-190°C pour éliminer l'eau restante. Le produit a un indice acide de 6,5.
- Après refroidissement à 80°C, on ajoute 79 g d'acétone, 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et 64 g d'éther triéthylique de pentaérythrite et on ajoute encore goutte à goutte 146 g de toluylènediisocyanate sous un reflux puissant à 102-104°C en l'espace de 10 heures. Le mélange réactionnel est encore maintenu pendant une heure à la température de reflux et un vide est appliqué pour éliminer l'acétone par distillation. La résine à 100% est diluée avec du butylglycol jusqu'à une teneur en matières solides de 75%. Le pH est réglé à 7,6 à 50°C avec de la triméthylamine. On obtient une fine dispersion qui est diluable à l'eau d'une manière illimitée et qui fournit, après siccatisation avec 0,12% de Co, des enduits séchant après 2 heures environ sous la forme d'un film brillant non collant.

Exemple 23:

- Un mélange de 340 g d'acide gras d'huile de ricin (indice d'iode 155, teneur en acide linoléique 9,11 54% en poids), de 150 g d'acide isononanique, de 182 g de pentaérythrite, de 164 g de bisphénol-A hydrogéné, de 118 g d'anhydride d'acide phtalique, de 92 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-220°C jusqu'à un indice acide de 10 en l'espace de 8 heures sous séparation d'eau. On applique ensuite un vide à 180-220°C pour éliminer l'eau restante. Le produit a un indice acide de 9. Après refroidissement à 70°C, on ajoute 50 g d'acétone, 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et 84 g de triallyléther de pentaérythrite.

On ajoute encore goutte à goutte 134 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures à 106-108°C et 32 autres g de toluylènediisocyanate en l'espace de 4 heures. Après une autre heure, le produit a un indice acide de 8. On ajoute  
5 416 g de butylglycol et 1458 g d'eau et on élimine ensuite la quantité totale d'acétone par distillation. Le mélange réactionnel est refroidi à 30°C sans agitation; on obtient une dispersion finement divisée diluable à l'eau d'une manière illimitée.

10 La combinaison avec une résine de mélamine diluable à l'eau (75/25 calculé sur la résine solide) donne des enduits qui présentent de très bonnes propriétés mécaniques après une cuisson de 30 minutes à 130°C. La tendance au jaunissement est faible.

15 Exemple 24:

Un mélange de 544 g d'acide gras d'huile de lin, de 98 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 184 g de pentaérythrite, de 152 g de bisphénol-A hydrogéné, de 122 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à  
20 155-220°C jusqu'à un indice acide de 8 en l'espace de 10 heures sous séparation d'eau. On applique ensuite un vide à 180-190°C pour éliminer l'eau restante. Le produit a un indice acide de 7,5.

25 Après refroidissement à 70°C, on ajoute encore 52 g d'acétone, 0,04g de dilaurate d'étain dibutylique et 58 g de triallyléther de pentaérythrite et on introduit goutte à goutte 134 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures à la température de circulation de 106-108°C et 16 autres g de toluylènediisocyanate en l'espace de 4 heures. Après une autre heure, le produit a un indice acide de 7. 412 g de butylglycol et 1450g d'eau sont ensuite ajoutés et la quantité entière d'acétone est éliminée par distillation. Le mélange réactionnel est refroidi à 30°C sans agitation; on obtient une dispersion finement divisée diluable à l'eau d'une manière illimitée. Les enduits sé-  
30 schent en 2 heures après siccatisation correspondante.

35 Exemple 25:

On répète le procédé de l'exemple 23, mais au lieu de toluylènediisocyanate, on utilise un mélange se composant de  
40 138 g de toluylènediisocyanate hydrogéné et de 42 g de méthoxy-

méthylisocyanate. Les enduits cuits comme à l'exemple 3 présentent des propriétés mécaniques améliorées et sont pratiquement exempts de jaunissement.

Exemple 26:

- 5 On répète le procédé de l'exemple 24, mais au lieu d'acide gras d'huile de lin, on utilise 544 g d'acide gras de tall oil d'un indice d'acide 254 (Wijs) et d'une teneur en acides résiniques de 1,8%. Les enduits séchent en 2,5 heures après siccatisation correspondante et sont pratiquement exempts
- 10 de jaunissement.

Exemple 27:

- On répète le procédé de l'exemple 23, mais au lieu d'acide gras d'huile de lin, on utilise 552 g d'acide gras de tall oil et, à la place de toluylènediisocyanate, on emploie
- 15 188 g d'isophorone-diisocyanate. Les enduits obtenus après siccatisation correspondante présentent une très bonne résistance aux intempéries et sont exempts de jaunissement.

Exemple 28:

- Un mélange de 544 g d'acide gras d'huile de lin, de
- 20 238 g d'un produit d'addition d'une mole de bisphénol-A et de deux moles d'oxyde de propylène, de 156 g de triméthylolpropane, de 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-230°C jusqu'à un indice acide de 1,5. On ajoute ensuite 92 g d'anhydride d'acide tri-
- 25 mellitique, et on estérifie encore à 180-190°C jusqu'à un indice acide de 23. On applique un vide à 180-190°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 80°C, on ajoute 268 g de méthyléthylcétone et on ajoute encore goutte à goutte, 104 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures à la tempéra-
- 30 ture de reflux de 90 à 93°C. Le mélange réactionnel est encore maintenu pendant une heure à la température de reflux et diluée ensuite avec 116 g de butylglycol. On applique un vide pour éliminer la méthyléthylcétone par distillation. La résine d'un indice
- 35 acide de 18 est réglée au pH 7 avec de la triéthylamine et diluée à l'eau jusqu'à une teneur en matières solides de 40%. On obtient une dispersion finement divisée qui sèche en l'espace de 3 heures environ à la température ambiante, après siccatisation correspondante, en tant qu'enduit sous une épaisseur de couche de 120µ.

Exemple 29:

Un mélange de 524 g d'acide gras d'huile de lin, de 216 g d'un produit d'addition d'une mole de bisphénol-A et de deux moles d'oxyde de propylène, de 44 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 200), de 148 g de triméthylolpropane, de 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-230°C jusqu'à un indice acide de 2. Ensuite, on ajoute 90 g d'anhydride d'acide trimellitique et on estérifie de nouveau à 180-185°C jusqu'à un indice acide de 20. On applique un vide à 180-185°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 80°C, on ajoute 128 g d'acétone, et on introduit encore goutte à goutte 116 g de toluylène-diisocyanate en l'espace de 6 heures à la température de reflux de 85-87°C. Le mélange réactionnel est encore maintenu pendant une heure à la température de reflux et est dilué ensuite avec 102 g de butyl-glycol. Un vide est appliqué pour éliminer la méthyléthylcétone par distillation. La résine d'un indice acide de 16 est réglée au pH 7 avec de la triéthylamine et diluée à l'eau jusqu'à une teneur de 40%. On obtient une dispersion finement divisée qui sèche en 2,5 heures après siccativaction correspondante, sous la forme d'un enduit d'une épaisseur de 120µ.

Exemple 30:

Un mélange de 474 g d'acide gras d'huile de ricin, de 308 g d'un produit d'addition d'une mole de bisphénol-A et deux moles d'oxyde de propylène, de 138 g de triméthylolpropane, de 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-230°C jusqu'à un indice acide de 2. On ajoute ensuite 92 g d'anhydride d'acide trimellitique et on estérifie de nouveau à 180-185°C jusqu'à un indice acide de 22. Un vide est appliqué à 180-185°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 80°C, on introduit 119 g d'acétone et on ajoute encore goutte à goutte 100 ml de toluylène-diisocyanate en l'espace de 6 heures à la température de reflux de 84-86°C. Le mélange réactionnel est encore maintenu pendant une heure à la température de reflux et est dilué ensuite avec 114 g de butylglycol. On applique un vide pour éliminer l'acétone par distillation. La résine d'un indice acide de 17 est réglée au pH 7,5 avec de la triéthylamine.

Exemple 31:

Une solution de résine de 10% environ, conforme à

l'exemple 30, est obtenue en partant de 220 g de résine à 90% et en utilisant 20 g d'isopropylglycol et 1760 g d'eau. Le mélange est introduit dans un bassin d'électrophorèse d'une contenance de 2 litres environ. La distance cathode-anode est de 16 cm. Les surfaces de la cathode et de l'anode ont chacune 115 cm<sup>2</sup>. La résine est précipitée en deux minutes par application d'une tension de 30 volts. Les tôles sont lavées à l'eau et cuites pendant une heure à 80°C. L'épaisseur du film est de 35 à 40 µ. Le film obtenu présente une très bonne dureté et résistance à l'eau. La précipitation est réalisée, au cours d'un autre essai, en présence d'un siccatif hydrosoluble (0,2% de Co métallique rapporté à la résine solide) et le film est séché à environ 20°C. Après quelques heures de séchage, le film possède de bonnes propriétés de résistance.

15 Exemple 32:

Un mélange de 584 g d'acide gras de tall oil, de 186 g de triméthylolpropane, de 134 g d'un produit d'addition d'une mole de bisphénol-A et de deux moles d'oxyde de propylène, de 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-230°C jusqu'à un indice acide de 2. On ajoute ensuite 148 g d'anhydride d'acide trimellitique et on estérifie de nouveau à 170°C jusqu'à un indice acide de 42. Un vide est appliqué à 170°C pour éliminer l'eau restante. Après un refroidissement à 80°C, on introduit 107 g d'acétone et on ajoute goutte à goutte 92 g de toluylène-diisocyanate en l'espace de six heures à la température de reflux de 80-82°C. Le mélange réactionnel est encore maintenu pendant une heure à la température de reflux, dilué avec 465 g de butylglycol et réglé au pH 7 avec de la triéthylamine. La diluabilité à l'eau est illimitée. Les enduits sèchent en l'espace de 3,5 heures environ après siccatisation correspondante.

Exemple 33:

Un mélange de 622 g d'acide gras d'huile de lin, de 120 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 94 g de pentaérythrite, de 188 g d'un produit d'addition d'une mole de bisphénol-A et les deux moles d'oxyde de propylène, de 0,06g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-220°C jusqu'à un indice acide de 7 en l'espace de 9 heures sous séparation d'eau. On applique ensuite un vide à 200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement

à 140°C, on introduit 316 g de xylène et on ajoute goutte à goutte un mélange de 274 g de styrène, de 6 g de p-butylperoxyde tertiaire et de 8 g de dodécylmercaptan, et ce en l'espace de 4 heures et à la température de reflux de 158°C. Le mélange réactionnel est encore polymérisé pendant 12 heures et pour parvenir à une teneur en matières solides de 80%, on doit encore ajouter 18 g de p-butylperoxyde tertiaire en 4 parties, à des intervalles de temps de 2 heures. Un vide est appliqué pour éliminer le xylène et les petits monomères restants. Après refroidissement à 70°C, on ajoute de nouveau 60 g d'acétone et 68 g de triallyléther de pentaérythrite et on introduit goutte à goutte 148 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 8 heures à la température de reflux de 105-108°C. Après une autre heure, on ajoute encore 236 g de butylglycol et on élimine par distillation sous vide la quantité totale d'acétone. La résine est réglée au pH 7 avec de la triéthylamine et est diluée dans 1960 g d'eau à 80-70°C.

La dispersion finement divisée sèche en l'espace de 2,5 heures après siccativaction avec 0,12% de Co métallique (calculé sur la résine solide), sous la forme d'un film humide d'une épaisseur de 120µ. Les enduits se caractérisent par une très bonne résistance à l'eau.

Exemple 34:

Un mélange de 372 g d'acide gras d'huile de ricin, de 214 g d'un produit d'addition d'une mole de bisphénol-A et de deux moles d'oxyde de propylène, de 94 g de triméthylolpropane, de 48 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-220°C jusqu'à un indice acide de 2. Après refroidissement à 140°C, on ajoute 286 g de xylène et on introduit goutte à goutte un mélange de 382 g de styrène, de 62g d'acide méthacrylique et de 6 g de p-butylperoxyde tertiaire, et ce en l'espace de 4 heures à la température de reflux de 153°C. Le mélange réactionnel est encore polymérisé pendant 4 heures et, pour parvenir à une teneur en matières solides de 80%, on doit encore ajouter 2 g de p-butylperoxyde tertiaire. On applique ensuite un vide pour éliminer le xylène et les petits monomères restants. Après refroidissement à 70°C, on ajoute de nouveau 132 g d'acétone et 106 g de triallyléther de pentaérythrite et on introduit goutte à goutte 86 g de toluylènediisocyanate en



l'espace de 8 heures à la température de reflux de 86-88°C. Après une autre heure, on ajoute encore 132 g de butylglycol et on élimine sous vide par distillation la quantité totale d'acétone. La résine est réglée au pH 7 avec de la triéthylamine et est diluée à l'eau jusqu'à une teneur en matières solides de 50%. La dispersion finement divisée sèche en 1,5 heure par siccatisation avec 0,15% de Co métallique (calculé sur la cuisine solide). Les enduits se caractérisent par de très bonnes propriétés mécaniques.

10 Exemple 35:

Un mélange de 436 g d'acide gras d'huile de ricin, de 98 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 74 g de pentaérythrite, de 152 g d'un produit d'addition d'une mole de bisphénol-A et de deux moles d'oxyde de propylène, de 15 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-220°C jusqu'à un indice acide de 3. Après refroidissement à 140°C, on ajoute 294 g de xylène et on introduit goutte à goutte, en l'espace de 4 heures, à la température de reflux de 153°C, un mélange de 340 g de styrène, de 18 g d'acide méthacrylique et de 6 g de butylperoxyde. 20 Le mélange réactionnel est encore polymérisé pendant deux heures. On applique ensuite un vide pour éliminer le xylène et les petits monomères restants. Après refroidissement à 70°C, on ajoute de nouveau 124 g d'acétone, 92 g de triallyléther de 25 pentaérythrite et on introduit encore goutte à goutte 82 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 8 heures à la température de reflux de 86-88°C. Après une autre heure, on ajoute finalement 320 g de butylglycol et on élimine sous vide par distillation la quantité totale d'acétone. La résine est réglée au pH 30 7 avec de la triéthylamine et est diluée à l'eau jusqu'à une teneur en matières solides de 50%.

La dispersion finement divisée sèche en 2,5 heures après siccatisation correspondante.

Exemple 36:

35 Un mélange de 350 g d'acide gras d'huile de lin, de 102 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 126 g de pentaérythrite, de 120 g de bisphénol-A hydrogéné, de 128 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 40 155-220°C jusqu'à un indice acide de 9 pendant 9 heures sous

séparation d'eau. On applique ensuite un vide et après refroidissement à 70°C, on ajoute 56 g d'acétone, 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et 384 g d'un alcool gras d'un indice d'iode de 152, obtenu par hydrogénation à partir d'un acide gras  
5 d'huile de carthame. On introduit encore goutte à goutte 214 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 10 heures à la température de reflux de 106-108°C. Le mélange réactionnel est maintenu encore pendant une heure à 106-108°C. Le produit a un indice acide de 7. On ajoute de nouveau 456 g de butylglycol et 1600 g  
10 d'eau et on élimine par distillation la quantité totale d'acétone. Le mélange réactionnel est refroidi à 30°C sans agitation. On obtient une dispersion finement divisée, diluable à l'eau d'une manière illimitée.

Après siccativaction avec 0,12% de Co métallique (calculé sur la résine solide), les enduits sèchent en 3,5 heures sous la forme de films humides d'une épaisseur de 120µ.

Exemple 37:

On répète le procédé de l'exemple 36, mais au lieu d'acide gras d'huile de lin, on utilise 350 g d'acide gras de  
20 tall oil, et à la place d'alcool gras d'un indice d'iode 252, on emploie 394 g d'alcool gras d'un indice d'iode 252, obtenu par hydrogénation d'un acide gras d'huile de carthame. Les enduits secs, obtenus après siccativaction, sont pratiquement exempts de jaunissement.

25 Exemple 38:

On répète le procédé de l'exemple 36, mais au lieu de 384 g d'alcool gras, on utilise 427 g d'alcool gras d'un indice d'iode 232 préparé par hydrogénation d'un acide gras d'huile de soya, et à la place de 214 g de toluylènediisocyanate,  
30 on emploie 244 g de toluylènediisocyanate. Après siccativaction correspondante, les enduits sèchent en 3,5 heures. Ils se caractérisent par de bonnes propriétés d'écoulement et un brillant élevé.

69 34270

2020131

Exemple 39 :

Un mélange de 580 g d'acide gras d'huile de lin, de 98 g de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 3000), de 184 g de pentaérythrite, de 122 g de bisphénol-A hydrogéné, de 5 96 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-210°C jusqu'à un indice acide de 5 en l'espace de 7 heures sous séparation d'eau. On applique ensuite un vide à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 90°C, 10 on ajoute 122 g de méthyléthylcétone, 64 g de triallyléther de pentaérythritol et 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 134 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures sous un reflux intensif à une température d'ébullition de 114 à 116°C, et 30 autres g de toluylène- 15 diisocyanate en l'espace de 4 heures. Après une autre heure, on ajoute 840 g de butylglycol et on élimine sous vide par distillation la quantité totale de méthyléthylcétone. La diluabilité à l'eau de la résine obtenue est illimitée.

La solution de résine est diluée à l'eau jusqu'à une 20 teneur en matières solides de 40%. Après siccation avec 0,12% de Co métallique (calculé sur la résine solide), la solution de résine sèche en 1,5 heure sous la forme d'un film humide d'une épaisseur de 120µ.

Exemple 40:

25 Un mélange de 570 g d'acide gras d'huile de carthame, de 96 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 184 g de pentaérythrite, de 132 g de bisphénol-A hydrogéné, de 96 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-230°C en l'espace de 9 heures sous séparation d'eau. 30 On applique ensuite un vide à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 100°C, on ajoute 137 g de méthyléthylcétone, 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et 72 g de triallyléther de pentaérythrite. On ajoute encore 25 goutte à goutte 138 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 7 heures à 114-116°C environ et 36 autres g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures. Après une autre heure, on ajoute de nouveau 852 g de butylglycol et on élimine sous vide par distillation la quantité totale de méthyléthylcétone. La 40 diluabilité à l'eau est illimitée. La solution de résine aqueuse

sèche en deux heures sous la forme d'un film, après siccation correspondante.

Exemple 41:

On répète le procédé de l'exemple 39, mais après le  
5 procédé d'estérification, on travaille comme suit avec les mêmes  
constituants. Après refroidissement à 70°C, on ajoute 48 g d'acé-  
tone et 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique. On introduit  
ensuite goutte à goutte 124 g de toluylènediisocyanate en l'es-  
10 pace de 6 heures à une température d'ébullition de 108-110°C  
et 34 autres g de toluylènediisocyanate en l'espace de 8 heures.  
Après une autre heure, on ajoute encore 792 g de butylglycol  
et on élimine sous vide par distillation la quantité entière  
d'acétone. La diluabilité à l'eau est illimitée. La solution de  
15 résine aqueuse sèche en 3,5 h. sous la forme d'un film, après  
siccation correspondante.

Exemple 42:

Un mélange de 580 g d'acide gras d'huile de lin, de  
48 g de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 6000), de 184 g  
de pentaérythrite, de 122 g de bisphénol-A hydrogéné, de 92 g  
20 d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain  
dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifiée  
à 155-230°C en l'espace de 9 heures sous séparation d'eau  
jusqu'à un indice acide de 4. On applique ensuite un vide à  
180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement  
25 à 70°C, on ajoute encore 42 g d'acétone et 0,04 g de dilaurate  
d'étain dibutylique. En outre, on introduit goutte à goutte  
138 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 8 heures sous  
reflux intensif à une température d'ébullition de 104-108°C.  
Après une autre heure, on ajoute de nouveau 518 g de butylglycol  
30 326 g d'acétone et 592 g d'eau et on élimine ensuite par dis-  
tillation la quantité totale d'acétone. La diluabilité à l'eau  
est illimitée. La solution de résine aqueuse sèche en 4 heures  
sous la forme d'un film, après siccation correspondante.

Exemple 43:

35 Un mélange de 590 g d'acide gras d'huile de lin, de  
94 g de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 3000), de 158 g  
de pentaérythrite, de 132 g de bisphénol-A hydrogéné, de 94 g  
d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain  
dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à  
40 155-230°C en l'espace de 8 heures sous séparation d'eau jusqu'à

69 34270

un indice acide de 8. On applique ensuite un vide à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 70°C, on ajoute encore 47 g d'acétone et 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique, on introduit goutte à goutte 122 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 8 heures sous un reflux intense à une température d'ébullition de 108-110°C. Après une autre heure, on ajoute de nouveau 595 g de butylglycol, 350 g d'acétone, 195 g d'eau et on élimine ensuite par distillation la quantité totale d'acétone.

10 La diluabilité à l'eau est illimitée. La solution de résine aqueuse sèche en 3 heures, après siccatisation correspondante.

Exemple 44:

On répète le procédé de l'exemple 39, mais au lieu de 98 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), on ajoute 54 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000) et à la place de 122 g de méthyléthylcétone, on emploie 52 g d'acétone. On travaille ensuite comme à l'exemple 4.

Les films préparés à partir de cette solution de résine se caractérisent par une excellente dureté et résistance à l'eau.

Exemple 45:

Un mélange de 584 g d'acide gras d'huile de carthame, de 96 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 186 g de pentaérythrite, de 138 g d'un produit d'addition d'une mole de bisphénol-A et de deux moles d'oxyde d'éthylène, de 94 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-210°C en l'espace de huit heures sous séparation d'eau jusqu'à un indice d'acide de 6. On applique ensuite un vide à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 70°C, on ajoute encore 51 g d'acétone, 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et 54 g de triallyléther de pentaérythrite. En outre, on introduit goutte à goutte 178 g de toluylènediisocyanate à 106-108°C en l'espace de 12 heures. Après une autre heure, on ajoute de nouveau 642 g de butylglycol, 364 g d'acétone et 642 g d'eau. Finalement, on élimine par distillation la quantité totale d'acétone. La solution de résine sèche en 2,5 heures sous la forme d'un film, après siccatisation correspondante.

Exemple 46:

On répète le procédé de l'exemple 40, mais au lieu de toluylènediisocyanate, on utilise 178 g de toluylènediisocyanate hydrogéné. Les films préparés à partir de cette résine se caractérisent par une résistance à l'eau élevée. La tendance au jaunissement est faible.

Exemple 47:

On répète le procédé de l'exemple 39, mais au lieu de 164 g de toluylènediisocyanate, on utilise 102 g de toluylènediisocyanate et 54 g de méthoxyméthylisocyanate, avec la seule différence que la quantité de méthoxyméthylisocyanate est ajoutée goutte à goutte en deux heures à 40°C, après l'addition de toluylènediisocyanate.

Après une heure de séchage à l'air environ, les films préparés à partir de cette résine sont cuits pendant une heure à 60°C et se caractérisent par une dureté élevée et une bonne résistance à l'eau.

Exemple 48:

Une solution de résine à 10% environ, conforme à celle de l'exemple 42, est préparée à partir de 400 g d'une résine à 50% et de 1600 g d'eau et est introduite dans un bassin d'électrophorèse d'une contenance de 2 litres approximativement. La distance cathode-anode est de 16 cm. Les surfaces de la cathode et de l'anode ont chacune 115 cm<sup>2</sup>. La résine est précipitée en deux minutes par application d'une tension de 120 volts. Les tôles sont lavées à l'eau et cuites pendant une heure à 80°C. L'épaisseur du film est de 30 à 35 µ. Le film obtenu se caractérise par une très bonne résistance à l'eau et une excellente dureté.

La précipitation est réalisée, au cours d'un autre essai, en présence d'un siccatif hydrosoluble (0,1% de cobalt métallique, rapporté à la résine solide) et le film est séché à 20°C environ. Après quelques heures de séchage, le film est parfaitement sec et présente une très bonne dureté superficielle.

Exemple 49:

Un mélange de 280 g d'acide gras d'huile de ricin (indice d'iode 155, teneur en acide linoléique 9.11, 54% en poids), de 220 g d'acide isononanique, de 192 g de pentaérythrite, de 124 g de bisphénol-A hydrogéné, de 118 g d'anhydride d'acide

phtalique, de 92 g de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-210°C en l'espace de 10 heures sous séparation d'eau jusqu'à un indice acide de 8,5.

5 On applique ensuite un vide à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 70°C, on ajoute encore 45 g d'acétone, 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et 84 g de triallyléther de pentaérythrite. En outre, on introduit goutte à goutte 132 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures

10 à 106-108°C et 34 autres g de toluylènediisocyanate en l'espace de 6 heures. Après une autre heure, on ajoute de nouveau 172 g d'acétone, 296 g de butylglycol et 824 g d'eau et on élimine par distillation la quantité totale d'acétone. La solution de résine sèche en 4,5 heures sous la forme d'un film, après

15 siccatisation correspondante.

Exemple 50:

80 g d'une résine à 50%, conforme à celle de l'exemple 49, et 10 g d'hexaméthyléther de l'hexaméthylolmélamine sont additionnés d'eau jusqu'à une teneur en matières solides de

20 50% et siccativés avec 0,08% de cobalt métallique hydrosoluble. L'enduit ainsi produit sèche en une heure à 100°C. Le film a une épaisseur de film humide de 90µ. Il se caractérise par une très bonne dureté superficielle et une excellente résistance aux solvants, par exemple les essences et carburants. La ten-

25 dence au jaunissement est faible.

Exemple 51:

Dans 38 g d'une résine à 100%, obtenue conformément à l'exemple 45, où aucune autre addition n'est toutefois effectuée après la dernière incorporation de toluylènediisocyanate,

30 on introduit sous agitation à 55 - 60°C, 38 g d'une dispersion aqueuse de copolymères d'acrylates à 50% et on ajoute goutte à goutte 38 g d'eau en l'espace de 2 heures à la même température. Après refroidissement, la charge aqueuse de vernis clair est additionnée d'un siccatif au cobalt (0,08% de cobalt métallique

35 hydrosoluble, calculé sur la quantité totale de résine solide) et étalée sur des plaques de verre sous une épaisseur de film humide de 120µ. Les enduits secs se caractérisent par une très bonne résistance à l'eau et un brillant élevé à l'état pigmenté.

Il vaut la peine d'être noté que ce vernis aqueux clair

40 ne contient aucun autre solvant, en dehors de l'eau.

Exemple 52:

- 144 g de résine préparée selon l'exemple 39 sont broyés pendant 48 heures dans un broyeur à boulets avec 196 g d'eau et 84 g de bioxyde de titane (rutile). La charge de vernis est siccative avec 1,63 g de sel de cobalt diluable à l'eau (5% de Co métallique) et appliquée ensuite sur des plaques de verre sous une épaisseur de film humide de 120 $\mu$ . Les enduits secs se caractérisent par les propriétés ci-après:
- |    |   |       |
|----|---|-------|
|    | Dureté au pendule après 48 heures (DIN 53157 sec)   | 43    |
| 10 | Dureté au pendule après 168 heures (DIN 53157 sec)  | 92    |
|    | Résistance du brillant (B. Lange):  |       |
|    | Brillance de départ après stockage de 1 semaine à 20°C  | 105   |
|    | Brillance après stockage de 4 semaines à la lumière du jour   | 92    |
|    | Brillance après stockage de 4 semaines à l'obscurité  | 95    |
| 15 | Brillance après stockage de 1 semaine à la lampe à quartz   | 95    |
|    | Ces enduits se caractérisent par une résistance extraordinaire aux ultraviolets, car les systèmes de vernis à peindre comparables, disponibles dans le commerce, font apparaître pratiquement une dégradation rapide du brillant lorsqu'ils sont exposés à un |       |
| 20 | rayonnement ultraviolet.  |       |
|    | Degré de jaunissement:  |       |
|    | Valeur de départ après stockage de 1 semaine à 20°C   | -1,22 |
|    | Après stockage de 4 semaines à la lumière du jour   | 2,50  |
|    | Après stockage de 4 semaines à l'obscurité  | 3,66  |
| 25 | Après stockage de 4 semaines à la lampe à quartz  | 2,47  |
|    | Il convient de noter que la résistance au jaunissement est extraordinairement bonne, bien que la résine synthétique utilisée contienne un polyisocyanate aromatique incorporé.  |       |

Exemple 53:

- 30 En appliquant les mêmes conditions que celles de l'exemple 52, on vérifie la résine de l'exemple 40, appliquée sous la forme d'un film de vernis. On détermine les valeurs ci-après:
- |    |  |     |
|----|--|-----|
|    | Résistance du brillant (B. Lange):   |     |
| 35 | Brillance de départ après stockage de 1 semaine à 20°C   | 100 |
|    | Après stockage de 4 semaines à la lumière du jour  | 100 |
|    | Après stockage de 4 semaines à l'obscurité   | 97  |
|    | Après stockage de 1 semaine à la lampe à quartz  | 94  |
| 40 | Cette résine présente également de très bonnes propriétés, la résistance au jaunissement étant en outre améliorée. |     |



Exemple 54:

300 g de résine solide préparée suivant l'exemple 39 sont dilués avec 80 g de butylglycol et 100 g d'acétone, additionnés de 220 g d'eau et agités. La quantité totale d'acétone est ensuite éliminée par distillation. Après addition de 60 g de butylglycol, on obtient une fine dispersion diluable à l'eau d'une manière illimitée. En outre, on ajoute encore 165 g d'eau et 300 g de bioxyde de titane (rutila). Le mélange est broyé pendant 48 heures dans un broyeur à boulets. Après siccatisation, les films secs présentent les mêmes propriétés que celles décrites à l'exemple 52. Les propriétés d'écoulement de la dispersion de vernis sont améliorées comparativement à celles de l'exemple 52, car la charge de vernis est moins visqueuse.

Exemple 55:

Un mélange de 580 g d'acide gras d'huile de lin, de 48 g de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 15.000) de 184 g de pentaérythrite, de 122 g de bisphénol-A hydrogéné, de 92 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-230°C en l'espace de 9 heures sous séparation d'eau jusqu'à un indice acide de 4. On applique ensuite un vide à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 70°C, on ajoute encore 42 g d'acétone et 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique. En outre, on introduit goutte à goutte 138 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 8 heures sous reflux intense à une température d'ébullition de 104-108°C. Après une autre heure, on ajoute de nouveau 518 g de butylglycol, 326 g d'acétone et 592 g d'eau et on élimine ensuite par distillation la quantité totale d'acétone.

La diluabilité à l'eau est illimitée. La solution de résine aqueuse sèche en 4 heures sous la forme d'un film, après siccatisation correspondante.

Exemple 56:

On répète le procédé de l'exemple 55, mais au lieu de 48 g de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 15.000), on utilise 48 g de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 50.000). La solution de résine aqueuse sèche en 2,5 heures sous la forme d'un film, après siccatisation correspondante.

Exemple 57:

On répète le procédé de l'exemple 55, mais à la place

de bisphénol-A hydrogéné, on utilise 128 g d'un produit d'addition d'une mole de bisphénol-A et de deux moles d'oxyde de propylène. La solution de résine sèche en 2,5 heures sous la forme d'un film, après siccatisation correspondante.

5 Exemple 58:

On répète le procédé de l'exemple 55, mais au lieu de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 15.000), on utilise un mélange de 22 g de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 15.000) et de 34 g de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 6000). Les films obtenus à partir de la solution de résine aqueuse siccatives se caractérisent, après séchage à l'air à 20°C environ, par une bonne résistance à l'eau et par un excellent brillant.

Exemple 59:

Un mélange de 572 g d'acide gras d'huile de lin, de 108 g d'un semi-ester d'acide linoléique et de polyéthylèneglycol (poids moléculaire 3000), de 192 g de pentaérythrite, de 142 g de bisphénol-A hydrogéné, de 88 g d'anhydride d'acide phtalique, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-220°C en l'espace de 8 heures sous séparation d'eau jusqu'à un indice acide de 6. On applique ensuite un vide à 180-200°C pour éliminer l'eau restante. Après refroidissement à 70°C, on ajoute encore 56 g d'acétone, 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et 72 g de triallyléther de pentaérythrite. En outre, on introduit goutte à goutte 144 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 8 heures à une température d'ébullition de 108-110°C et 28 autres g de toluylènediisocyanate en l'espace de 4 heures. Après une autre heure, on ajoute de nouveau 810 g de butylglycol, 310 g d'eau et 340 g d'acétone et on élimine par distillation la quantité totale d'acétone. La diluabilité à l'eau de la résine obtenue est illimitée. La solution de résine aqueuse sèche en 3,5 heures à la température ambiante (20°C) sous la forme d'un film, après siccatisation correspondante.

Exemple 60:

Un mélange de 614 g d'acide gras d'huile de lin, de 124 g d'un semi-ester de l'acide méthacrylique et du polyéthylène-glycol (poids moléculaire 3000), de 208 g de pentaérythrite, de 54 g de triméthylolpropane, de 32 g de bisphénol-A hydrogéné, de 0,06 g de dilaurate d'étain dibutylique et de 2 ml de triphénylphosphite, est estérifié à 155-220°C en l'espace de 6

heures sous séparation d'eau jusqu'à un indice acide de 7.  
On introduit ensuite goutte à goutte, 72 g de styrène à 220°C  
en l'espace de 2 heures. En outre, le mélange réactionnel est  
encore maintenu pendant 4 heures à 230°C et on applique un vide  
5 à 180-220°C. Après refroidissement à 70°C, on ajoute encore  
64 g d'acétone, 0,04 g de dilaurate d'étain dibutylique et  
68 g de triallyléther de pentaérythrite. De même, on incorpore  
244 g de toluylènediisocyanate en l'espace de 8 heures à une  
température d'ébullition de 110-112°C et 74 autres g de toluylè-  
10 nediisocyanate en l'espace de 6 heures. Après une autre  
heure, on ajoute de nouveau 830 g de butylglycol, 640 g d'eau  
et 520 g d'acétone et on élimine par distillation la quantité  
totale d'acétone.

La diluabilité à l'eau de la résine obtenue est illi-  
15 mitée. Après addition de naphténate de cobalt (0,2% de cobalt  
métallique, rapporté à la résine solide), la solution de ré-  
sine sèche en 2,5 heures à l'air à 20°C sous la forme d'un film.

Exemple 61:

On répète le procédé de l'exemple 60, mais au lieu  
20 d'acide gras d'huile de lin, on utilise 572 g d'acide gras  
d'huile de carthame et à la place de toluylènediisocyanate,  
on emploie 182 g de toluylènediisocyanate hydrogéné. Les films  
préparés à partir de cette résine se caractérisent par une  
excellente dureté et une bonne résistance à l'eau. La tendance  
25 au jaunissement est faible.

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication de polyuréthane ou de résines de copolymères de polyuréthane séchant par oxydation, dispersables ou diluables à l'eau, caractérisé en ce qu'on met à réagir par chauffage, en premier lieu, en commun ou progressivement:
- 5
- I (a) 25 à 70% en poids d'acides gras insaturés, dont 0 à 25% en poids doivent être sous la forme d'huiles siccatives, les acides gras insaturés et/ou les huiles siccatives contenant le cas échéant jusqu'à 6% en poids d'anhydride d'acide maélique à l'état fixé et le mélange présentant un indice d'iode d'environ 130 à 390,
- 10
- (b) 0 à 30% en poids d'acides carboniques ou hydroxycarboniques aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, seuls ou en mélange, ou leurs anhydrides, dans la mesure où ceux-ci existent,
- 15
- (c) 5 à 35% en poids de composés hydroxyles organiques polyvalents,
- (d) 0 à 17% en poids de composés de polyoxyalkylène qui contiennent au moins un atome d'hydrogène actif, et dont le poids moléculaire moyen de la chaîne de polyoxyalkylène est d'environ 200 à 50.000, seuls ou en mélange,
- 20
- (e) 0 à 65% en poids de monomères copolymérisables,
- 25
- II en ce qu'on fait réagir par chauffage, en quantités insuffisantes, les esters obtenus contenant des groupes hydroxyles, le cas échéant des groupes carboxyles, avec
- (f) 0,05 à 50% en poids d'isocyanates, seuls ou en mélange, et
- 30
- (g) 0 à 60% en poids de mono- et/ou polyalcools insaturés ou leurs mélanges, et ce en sélectionnant les quantités de façon que l'équivalent entier en groupes hydroxyles par rapport à l'équivalent en groupes isocyanates soit de 1,01 à 1,45 la réaction étant effectuée en commun ou progressivement et seuls les constituants (f) et (g) étant transformés en un produit intermédiaire,
- 35
- III et en ce que le cas échéant, dans la mesure où la résine de polyuréthane contient des groupes car-
- 40

hydroxyles, on amène celle-ci à l'état dispersable ou diluable à l'eau par addition d'un alcali et/ou de bases fortes organiques.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met à réagir par chauffage, en premier lieu, en commun ou progressivement:

- I (a) 25 à 70% en poids d'acides gras insaturés, dont 0 à 25% en poids doivent être sous la forme d'huiles siccatives, les acides gras insaturés et/ou les huiles siccatives contenant le cas échéant jusqu'à 6% en poids d'anhydride d'acide maléique et le mélange présentant un indice d'iode d'environ 130 à 390,
- (b) 0 à 30% en poids d'acides carboniques ou hydroxycarboniques aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, seuls ou en mélange, ou leurs anhydrides, dans la mesure où ceux-ci existent,
- (c) 5 à 35% en poids de composés hydroxyles organiques polyvalents,
- (d) 13 à 17% en poids de composés de polyoxyalkylène qui contiennent au moins deux atomes d'hydrogène actif et dont le poids moléculaire de la chaîne de polyoxyalkylène est d'environ 2000 à 6000, seuls ou en mélange,
- (e) 0 à 15% en poids de monomères copolymérisables, les constituants (a) à (b) étant en premier lieu estérifiés au cours de la réaction et copolymérisés ensuite,
- II et en ce qu'on fait réagir par chauffage, en quantités insuffisantes, les esthers obtenus contenant des groupes hydroxyles avec
- (f) 0,05 à 50% en poids d'isocyanates, seuls ou en mélange, et
- (g) 0 à 25% en poids de mono et/ou polyalcools insaturés ou leurs mélanges, et ce en sélectionnant les quantités de façon que l'équivalent entier en groupes hydroxyles par rapport à l'équivalent en groupes isocyanates soit de 1,10 à 1,45, la transformation étant réalisée en commun ou progressivement et (f) et (g) étant transformés en un produit intermédiaire au cours de la réaction.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise, comme constituant (a), 25 à 70% en poids, de préférence 35 à 55% en poids d'acides gras insaturés d'origine naturelle ou synthétique, le cas échéant des huiles siccatives et/ou
- 5 semi-siccatives, en quantités de 0 à 25% en poids, de préférence dans un domaine de 0 à 15% en poids.
4. Procédé suivant la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le constituant (a) est utilisé avec des additions d'acides résiniques naturels (colophane), jusqu'à un maximum de 20% en
- 10 poids, et/ou des copolymères styrène-anhydride d'acide maléique, jusqu'à un maximum de 15% en poids.
5. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise avec le constituant (a) en tant que huiles siccatives et/ou semi-siccatifs et/ou produits de condensation siccatifs et/ou semi-siccatifs provenant des huiles, de préférence de
- 15 l'huile de bois de Chine et des phénolrésols et/ou des phénolrésols éthérifiés, de préférence des butyl-phénolrésols.
6. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant qu'acides carboniques aliphatiques, l'acide maléique, l'acide pélargonique, l'acide itaconique, l'acide acrylique,
- 20 l'acide méthacrylique, l'acide alcanomonocarbone, dont les groupes carboxyles sont liés aux atomes de carbone tertiaires ou quaternaires, et ce avec 8 à 18 atomes de carbone, tels qu'ils sont obtenus à partir d'oxyde de carbone, d'eau et de mono-oléfines, ou
- 25 leurs anhydrides, dans la mesure où ceux-ci existent.
7. Procédé suivant les revendications 2 et 6, caractérisé en ce que l'acide lactique de l'acide hydroxybenzoïque, ou de l'acide hydroxynaphtoïque sont utilisés comme acides hydroxycarboniques.
- 30 8. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide phtalique, de l'acide isophtalique de l'acide téréphtalique, de l'acide tétrahydrophtalique, de l'acide trimellitique ou leurs anhydrides, sont utilisés comme acides carboniques aromatiques.
- 35 9. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise, comme composés hydroxyles organiques polyvalents, la glycérine, la pentaérythrite, la di-pentaérythrite, le triméthylolpropane, le bisphénol-A hydrogéné, le 4,4-dihydroxyphénylméthane, le 4,4'-dihydroxyphénylméthane, le 4,4'-dihydroxydiphényle, le
- 40 cyclohexanediol, le bisphénol-A éthoxylé avec 1 à 6 molécules d'

oxyde d'éthylène, le bisphénol-A propoxylé avec 1 à 6 molécules d'oxyde de propylène, la pentaérythrite éthoxylée, le 1, 2, 6-cyclohexanetriol.

10. Procédé suivant les revendications 2 et 9, caractérisé en ce qu'on utilise, comme composés hydroxyles organiques polyvalents des phénolrésols ou des phénolrésols éthérifiés, qui présentent encore molécule 2 à 6 groupes hydroxyles alcooliques, libres de préférence avec des poids moléculaires moyens de 250 à 700, une addition de ce type de l'ordre de 3 à 10% en poids, rapporté à la quantité totale de composés hydroxyles organiques polyvalents, étant préférable.

11. Procédé suivant les revendications 2 et 10, caractérisé en ce qu'on utilise, comme composés hydroxyles organiques polyvalents des copolymères styrène-alcool allylique, contenant des groupes hydroxyles, d'un poids moléculaire moyen de 500 à 3000 et d'un équivalent OH de 0,3 à 0,6 par 100 g, jusqu'à un maximum de 15% en poids, rapporté à la somme de tous les constituants de la résine.

12. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise seuls ou en mélange, comme composés de polyoxyalkylène d'un poids moléculaire moyen d'environ 2000 à 3500, des polyéthylène-glycols, seuls ou en mélange, jusqu'à 50% en poids, des polypropylène-glycols ou des alcools propoxylés et éthoxylés d'une fraction en propoxyle de 50 à 5% en poids, seuls ou en mélange.

13. Procédé suivant les revendications 2 et 12, caractérisé en ce que l'on utilise, comme composés de polyoxyalkylène d'un poids moléculaire moyen d'environ 2000 à 3500, des polyamines éthoxylées et/ou propoxylées et éthoxylées (jusqu'à 50%) et/ou des alcoylamines, seuls ou en mélange, ainsi que des mélanges d'une teneur jusqu'à 50% en poids en alcoylamines ou polyamines propoxylées.

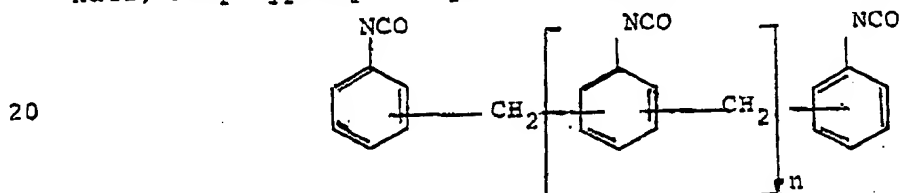
14. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise, comme monomères copolymérisables, du styrène, des styrènes substitués dans le noyau, des styrènes substitués dans la chaîne latérale, tels que l' $\alpha$ -méthylstyrène, l' $\alpha$ -éthylstyrène, ainsi que du vinyltoluène, seuls ou en mélange.

15. Procédé suivant les revendications 2 et 14, caractérisé en ce qu'on utilise, comme monomères copolymérisables, le méthylméthacrylate, l'éthylacrylate, le propylacrylate, le butylacrylate, l'isobutylacrylate, le 2-hydroxyéthylacrylate, le 2-hydroxyéthylacrylate, le 2-éthylhexylacrylate, le 2-hydroxypropyl-

lacrylate, les méthacrylates correspondants, l'acrylamide, le méthacrylamide, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile.

16. Procédé suivant les revendications 2 à 15, caractérisé en ce que la transformation des constituants (a) à (e) s'effectue par estérification, transestérification ou copolymérisation par chauffage à une température de 150 à 290°C, de préférence 150 à 270°C, en présence de catalyseurs.

17. Procédé suivant les revendications 2 à 16, caractérisé en ce qu'on utilise, comme isocyanates, l'hexaméthylènediisocyanate le phénylènediisocyanate, le naphtylènediisocyanate, le diphenylméthanedediisocyanate, le toluylènediisocyanate, le triphénylméthanedediisocyanate, le toluylènediisocyanate hydrogéné, le biphenyl-4,4'-diisocyanate, le méthoxyméthylisocyanate, le 4-éthoxyphénylisocyanate, le 4-carbétoksyphénylisocyanate, les osicyanates substitués au fluor, l'antraquinone-2,6-diisocyanate, le 1-fluorobenzo-2,4-diisocyanate, le 1-chloro-4-méthoxy-benzol-2,5-diisocyanate, le polyphénylisocyanate répondant à la formule générale:



où  $n = 1 \text{ à } 3$

letriisocyanate d'antimoine, le silicium-tétraisocyanate, le dibutylétain-triisocyanate, les produits isocyanatés des alcools polyvalents et des polyisocyanates, les produits isocyanatés de l'eau et des polyisocyanates, les isocyanates dimérisés, trimérisés et polymérisés.

18. Procédé suivant les revendications 2 à 17, caractérisé en ce qu'on utilise, comme mono et/ou polyalcools insaturés, les alcools gras insaturés des acides gras naturels sous la forme de mélanges, tels qu'ils sont obtenus par hydrogénation des huiles siccatives ou semi-siccatives tout en maintenant des doubles liaisons, par exemple l'alcool oléylique l'alcool linoléylique et l'alcool linolénylique, le triallylêther de glycérine, le triallylêther de triméthylolpropane et le triallylêther de pentaérythrite, seuls ou en mélange.

19. Procédé suivant les revendications 2 à 18, caractérisé en ce qu'on met à réagir les esters contenant des groupes hydroxy- les provenant de la réaction I, par chauffage à 40-130°C, de



préférence 80 à 120°C, avec 0,05 à 50% en poids, de préférence 10 à 25% en poids, d'isocyanates seuls ou en mélange, et avec 0 à 25% en poids, de préférence 5 à 15%, en poids, de mono et/ou polyalcools insaturés ou leurs mélanges.

- 5 20. Procédé suivant la revendication 19, caractérisé en ce que la transformation du produit I en produit II s'effectue en présence d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants: tels que les cétones, les esters, les étheresters, les glycols éthyléniques, les di-éthers des glycols éthyléniques.
- 10 21. Procédé suivant les revendications 2 à 20 caractérisé en ce qu'on utilise, comme constituant (d), moins de 13 à environ 1% en poids de composés de polyoxyalkylène qui contiennent au moins deux atomes d'hydrogène actif, et dont le poids moléculaire moyen de la chaîne de polyoxyalkylène est de 2000 à 6000 environ, et ce
- 15 seuls ou en mélange.
22. Procédé suivant les revendications 2 à 21, caractérisé en ce qu'on utilise, comme constituant (d), 1 à 17% en poids de composés de polyoxyalkylène qui contiennent au moins deux atomes d'hydrogène actif et dont le poids moléculaire moyen de la chaîne
- 20 de polyoxyalkylène est de plus de 6000 à 50.000 environ, et ce seuls ou en mélange, en lieu et place ou avec les composés de polyoxyalkylène utilisés jusqu'ici, dont le poids moléculaire moyen de la chaîne de polyoxyalkylène est d'environ 2000 à 6000.
23. Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce
- 25 que les composés du polyoxyalkylène, dont le poids moléculaire de la chaîne de polyoxyalkylène est de plus de 6000 à 50.000 environ, sont utilisés seuls en quantités de 2 à 10% en poids.
24. Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce que des mélanges de composés de polyoxyalkylène, dont le poids
- 30 moléculaire de la chaîne de polyoxyalkylène est de 2000 à 50.000 sont utilisés en quantités de 2 à 15% en poids.
25. Procédé suivant les revendications 2 à 24, caractérisé en ce qu'on utilise, comme constituant (d) 1 à 17% en poids de composés de polyoxyalkylène qui ne contiennent qu'un atome d'hydrogène actif et dont le poids moléculaire moyen de la chaîne de
- 35 polyoxyalkylène est d'environ 2000 à 50.000, et ce seuls ou en mélange, en lieu et place ou avec les composés de polyoxyalkylène utilisés jusqu'ici, dont le poids moléculaire moyen de la chaîne de polyoxyalkylène est de 2000 à 50.000 environ et qui contiennent
- 40 2 atomes d'hydrogène actif.

69 34270

25. Procédé suivant les revendications 1 ou 3 à 25, caractérisé en ce qu'on utilise, comme constituant (I), des esters contenant des groupes hydroxyles et qui renferment, dans leurs molécules, au moins un groupe carboxyle libre lié aux atomes de carbone secondaires et/ou tertiaires.
- 5 27. Procédé suivant la revendication 26 caractérisé en ce qu'on met en oeuvre, en tant qu'esters contenant des groupes hydroxyles et carboxyles, dans lesquels au moins un groupe carboxyle libre est lié (stade I) aux atomes de carbone secondaires et/ou tertiaires,
- 10 les esters préparés en utilisant conjointement des acides polycarboniques (b) et/ou des acides hydroxyméthacryliques (d) et/ou d'autres acides carboniques substitués (b), dans lesquels au moins un groupe hydroxyle est lié à un atome de carbone secondaire ou tertiaire.
- 15 28. Procédé suivant la revendication 26, caractérisé en ce qu'on utilise, comme esters contenant des groupes carboxyles et hydroxyles, dans lesquels au moins un groupe carboxyle libre est lié à des atomes de carbone secondaires et/ou tertiaires, les esters préparés à partir des constituants (a), (b), (c) et (d) en un seul
- 20 stade ou en plusieurs stades et qui sont ensuite copolymérisés avec le constituant (e).
29. Procédé suivant la revendication 26, caractérisé en ce qu'on utilise, comme esters contenant des groupes carboxyles et hydroxyles, dans lesquels au moins un groupe carboxyle libre est lié à des atomes de carbone secondaires et/ou tertiaires, les esters ou les hydroxyesters se présentent sous la forme de produits de transformation émanant des constituants (a) à (e), ceux-ci se présentant à l'état élaboré en un seul stade ou en plusieurs stades avec des acides trivalents et ou tétravalents, en tant que constituant (d), et/ou sous la forme de leurs anhydrides.
- 30 30. Procédé suivant les revendications 28 et 29 caractérisé en ce que l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique et/ou l'acide aconitique et/ou l'acide itaconique sont utilisés comme constituants (e).
- 35 31. Procédé suivant la revendication 29, caractérisé en ce qu'on utilise, comme constituant (b) des acides polycarboniques présentant 2 à 6 groupes carboxyles ou leurs anhydrides, dans lesquels au moins un groupe carboxyle est lié à un atome de carbone secondaire et/ou tertiaire.
- 40 32. Procédé suivant la revendication 31, caractérisé en ce qu'

69 34270

60

2020131

on utilise, comme constituant (b), l'anhydride d'acide trimellitique, l'acide tétrabenzocarbonique.

33. Procédé suivant les revendications 26 à 32, caractérisé en ce que le constituant (d) est utilisé en quantités de 1 à 8% en poids.

34. Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce qu'on utilise des composés de polyoxyalkylène d'un poids moléculaire moyen de 3000 environ.

35. Procédé suivant les revendications 26 à 34, caractérisé en ce que les résines sont neutralisées.

36. Procédé suivant les revendications 1 à 35, caractérisé en ce qu'on utilise, comme constituant (d), au cours du stade I, 0 à 17% en poids de composés de polyoxyalkylène, seuls ou en mélange, qui contiennent au moins un atome d'hydrogène actif et qui présentent un poids moléculaire de chaîne de polyoxyalkylène de plus de 200 à 50.000.

37. Procédé suivant la revendication 36, caractérisé en ce qu'on utilise des composés de polyoxyalkylène d'un poids moléculaire de 2000 à 4000, en quantités de 2 à 8% en poids.

38. Procédé suivant les revendications 1 à 37, caractérisé en ce qu'on utilise le constituant I (e), en une quantité de 0 à 65 % en poids environ.

39. Procédé suivant les revendications 1 à 38, caractérisé en ce qu'on utilise, comme constituant II (g), seuls ou en mélange, des mono et/ou polyalcools insaturés ou leurs mélanges en quantités de 0 à 60% en poids.

40. Utilisation des résines de polyuréthane modifiées à l'huile préparées suivant les revendications 1 à 39, en tant que liants ou seuls liants à cuire ou à sécher à l'air sous la forme de solutions aqueuses et de dispersions pour des enduits.

41. Utilisation des résines de polyuréthane modifiées à l'huile suivant la revendication 40, en liaison avec de l'eau, le cas échéant avec des solvants organiques miscibles à l'eau au moins largement ou d'une manière illimitée.

42. Utilisation des résines de polyuréthane modifiées à l'huile suivant la revendication 40, en tant que liants pour le procédé d'application par la voie de l'électrophorèse.

43. Utilisation des résines de polyuréthane modifiées à l'huile dispersables ou diluables à l'eau, suivant la revendication 40, en combinaison avec des résines de méthylolmélamine partiellement ou

69 34270

entièrement éthérifiées et associées ultérieurement à la résine du polyuréthane, à l'état diluable à l'eau, en tant que liants pour des enduits, qui sont transformables au moyen de procédés d'application mécaniques ou par la voie de l'électrophorèse.

- 5 44. Utilisation des résines de polyuréthane modifiées à l'huile hydrosolubles ou dispersables à l'eau, suivant la revendication 40, en combinaison avec des résines phénoliques diluables à l'eau ou parvenant à cette propriété en combinaison, en tant que liants pour des enduits, qui sont transformables au moyen de procédés d'application mécaniques ou par la voie de l'électrophorèse.
- 10 45. Utilisation des résines de polyuréthane modifiées à l'huile hydrosolubles ou dispersables à l'eau, suivant la revendication 40, en combinaison avec des résines alkydes diluables à l'eau, modifiées par des résines phénoliques, en tant que liants pour des enduits, qui sont transformables au moyen de procédés d'application mécaniques ou par la voie de l'électrophorèse.
- 15 46. Utilisation des résines de polyuréthane modifiées à l'huile dispersables à l'eau ou hydrosolubles, suivant la revendication 40, en combinaison avec des dispersions de copolymères styrène-butadiène, en tant que liants pour des enduits, qui sont transformables au moyen de procédés d'application mécaniques/par la voie de l'électrophorèse.
- 20 47. Nouvelles résines de polyuréthane préparées suivant les procédés cités aux revendications 1 à 39.